

**TESIS DOCTORAL**

**El compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$ .  
Influencia de los defectos y  
microestructura en las  
transformaciones de fase.**

**Julio Bodega Magro**

**Universidad Autónoma de Madrid  
Dpto. de Física de los Materiales  
Octubre de 2011**

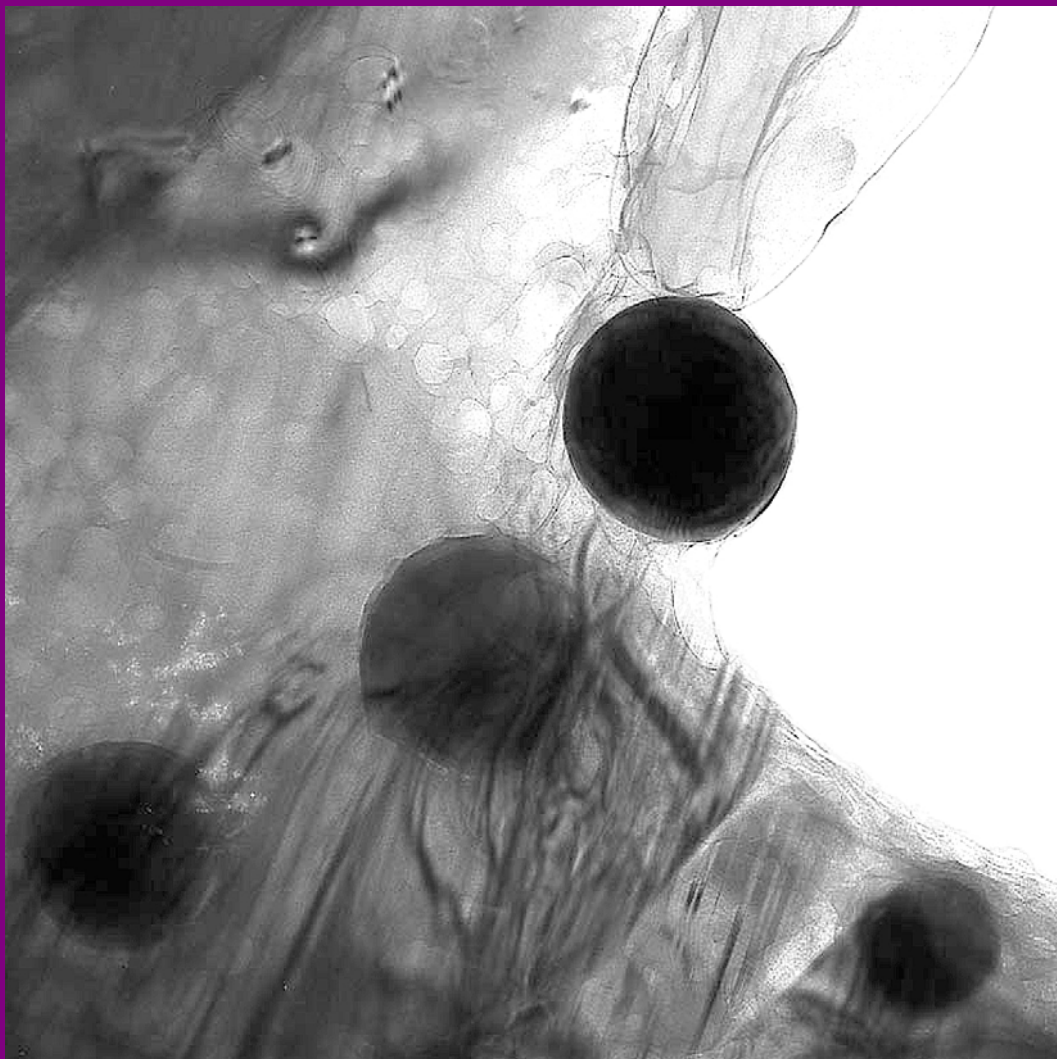
**EL COMPUESTO INTERMETÁLICO  $\text{ZrCr}_2$ .  
INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS Y  
MICROESTRUCTURA EN LAS  
TRANSFORMACIONES DE FASE**

Memoria presentada por  
**Julio Bodega Magro**  
para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Director: **José Francisco Fernández Ríos**

Madrid, Octubre de 2011





Aleación:  $\text{ZrCr}_2$   
Imagen BF (TEM)

## AGRADECIMIENTOS

Aunque la autoría de este trabajo doctoral esté firmada por un único titular es justo reconocer que sin la ayuda de las personas que a continuación voy a citar su realización habría sido imposible. A todos ellos vaya por adelantado mi más sincero agradecimiento.

Para comenzar, quiero agradecer la ayuda que me han prestado todos los componentes del Laboratorio de Materiales de Interés en Energías Renovables (MIRE): A José Francisco Fernández, mi tutor y director de Tesis, él es de quien más conocimientos, ayuda y consejos he recibido, y, sin ninguna duda, quien más ha tenido que soportarme (dicen que al primer profesor nunca se le olvida, en mi caso era profesora y se llamaba “Doñagloria”, creo que al último tampoco, se llama “Paco”); a los profesores Carlos Sánchez e Isabel Jiménez, siempre dispuestos a ayudar con acertados consejos; a mis compañeros (por orden según los fui conociendo) Fernando Moreno, a quien de forma especial he de agradecer mi estancia en el laboratorio, José Ramón Ares, siempre una referencia en el día a día, Antonio Pascual, Fabrice Leardini, profundo y reflexivo, y a quien le deseo lo mejor en Italia, Pablo Díaz, José Manuel Clamagirand, Marine Ponthieu, Dolores Macía y Verónica Carcelén, todos ellos incansables trabajadores y magníficos compañeros.

También he de agradecer los servicios prestados por el Departamento de Física de Materiales, el SIDI y el SEGAINVEX, de la Universidad Autónoma de Madrid. De forma muy especial a Noemí González y Mario Ramírez, del servicio de rayos X (policristal) del SIDI.

Muy importante en este trabajo doctoral ha sido la ayuda recibida del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), canalizada a través de Gerardo Garcés (también ha tenido que soportarme) y Paloma Adeva. Gracias a ellos aprendí los conceptos básicos sobre microscopía electrónica de transmisión.

Quiero dedicar esta Tesis a mis padres, que fallecieron antes de haberla finalizado, a mi hermano (siempre para mí una referencia), a mi cuñada y a mis sobrinas Laura y Elsa.

Por último, expresar que no encuentro palabras suficientes para agradecer a Almudena su constante ayuda a lo largo de los años de realización de este trabajo. Ella me animó a comenzar, siguió dándome ánimos para continuar y, por último, ha sido paciente para que lo acabase. A ella se lo dedico especialmente.

# ÍNDICE GENERAL

<b>Capítulo 1: INTRODUCCIÓN</b>	.....	1
<b>1.1 LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS. GENERALIDADES ..</b>		3
1.1.1 DEFINICIÓN. SINGULARIDADES	.....	3
1.1.2 BREVE HISTORIA	.....	5
1.1.3 PERSPECTIVAS	.....	6
<b>1.2 LAS FASES DE LAVES</b>	.....	6
1.2.1 DESCRIPCIÓN	.....	6
1.2.2 PROTOTIPOS	.....	8
1.2.3 ENLACE. ESTABILIDAD. MAPAS DE ESTRUCTURA	.....	11
1.2.4 TRANSFORMACIONES. MECANISMO SINCRÓNICO DE CIZALLA	.....	14
1.2.5 DEFECTOS	.....	18
<b>1.3 EL COMPUESTO INTERMETÁLICO <math>ZrCr_2</math>: OBJETIVO DE LA TESIS DOCTORAL</b>	.....	20
1.3.1 PROPIEDADES Y ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA	.....	20
1.3.2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	.....	21
1.3.3 ESTRUCTURA DEL TRABAJO	.....	23
<b>1.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	.....	25

<b>Capítulo 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	.....	31
<b>2.1 INTRODUCCION</b>	.....	34
<b>2.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN</b>	.....	35
2.2.1 ALEACIONES Zr-Cr	.....	35
2.2.2 PREPARACIÓN DE HIDRUROS $ZrCr_2H_x$	.....	47
<b>2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	.....	53
2.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA	.....	53
2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	.....	55
2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DISPERSADOS	.....	60
2.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	.....	64
2.3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	.....	73
<b>2.4 SOPORTES INFORMÁTICOS</b>	.....	77
<b>2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	.....	79

<b>Capítulo 3: ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA BINARIO Zr-Cr</b>	81
<b>3.1 INTRODUCCIÓN</b>	84
<b>3.2 EL DIAGRAMA DE FASES BINARIO Zr-Cr</b>	85
<b>3.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN</b>	86
<b>3.4 RESULTADOS</b>	89
3.4.1 ZONA DE DOS FASES: $Cr(Zr) + \text{eutéctica } (Cr+ZrCr_2)$	89
3.4.2 ZONA DE DOS FASES: $\text{eutéctica } (Cr+ZrCr_2) + ZrCr_2$	95
3.4.3 ZONA EXISTENCIA DEL COMPUESTO $ZrCr_2$ . Lado rico en Cr	98
3.4.4 ZONA EXISTENCIA DEL COMPUESTO $ZrCr_2$ . Zona estequiométrica	103
3.4.5 ZONA EXISTENCIA DEL COMPUESTO $ZrCr_2$ . Lado rico en Zr	108
3.4.6 ZONA DE DOS FASES: $ZrCr_2 + \text{eutéctica } (ZrCr_2+Zr)$	130
3.4.7 ZONA DE DOS FASES: $\text{eutéctica } (ZrCr_2+Zr) + Zr(Cr)$	134
<b>3.5 DISCUSIÓN</b>	139
3.5.1 COMPOSICIONES NOTABLES Y FASES MINORITARIAS	139
3.5.2 RANGO DE EXISTENCIA DEL COMPUESTO $ZrCr_2$ . VARIACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED DE LA FASE C15	145
<b>3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	154

## **Capítulo 4: EL COMPUESTO INTERMETÁLICO $\text{ZrCr}_2$ : SÍNTESIS, MICROESTRUCTURA Y DEFECTOS .. 157**

<b>4.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	.....	161
<b>4.2</b>	<b>PREPARACIÓN DE ALEACIONES DE <math>\text{ZrCr}_2</math></b>	.....	162
<b>4.3</b>	<b>RESULTADOS</b>	.....	165
4.3.1	SÍNTESIS	.....	165
4.3.2	MICROESTRUCTURA	.....	195
<b>4.4</b>	<b>DISCUSIÓN</b>	.....	230
4.4.1	INFLUENCIA DEL PROCESO DE SÍNTESIS Y TRATAMIENTOS EN EL PARÁMETRO DE RED DEL COMPUESTO INTERMETÁLICO $\text{ZrCr}_2$	.....	230
4.4.2	COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	.....	234
4.4.3	DEFECTOS MICROESTRUCTURALES EN LAS FASES DE LAVES	.....	239
4.4.4	TRANSFORMACIONES POLIMÓRFICAS EN ALEACIONES DE $\text{ZrCr}_2$	.....	254
<b>4.5</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	.....	271

<b>Capítulo 5: CAPACIDAD DE ABSORCIÓN Y ESTABILIDAD TERMODINÁMICA DE HIDRUROS <math>ZrCr_2H_x</math> BASADOS EN FASES DE LAVES</b>	...	275
<b>5.1 INTRODUCCIÓN</b>	.....	277
<b>5.2 RESULTADOS</b>	.....	279
5.2.1 SINTESIS DE FASES. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	.....	279
5.2.2 HIDRUROS BASADOS EN FASES DE LAVES. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	.....	281
<b>5.3 TERMODINÁMICA DE LOS HIDRUROS <math>ZrCr_2H_x</math>. EL SISTEMA <math>ZrCr_2-H</math></b>	.....	285
<b>5.4 DISCUSION</b>	.....	288
5.4.1 VARIACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED CON LA CONCENTRACIÓN EN LAS FASES DE LAVES	.....	288
5.4.2 PRESIÓN DE DISOCIACIÓN Y ESTABILIDAD DE LOS HIDRUROS BASADOS EN FASES DE LAVES	.....	290
<b>5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	.....	295

<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>299</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>305</b>
<b>Anexo 1: SIMBOLOGÍA, GRUPO ESPACIAL, NÚMERO Y PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE LAS FASES DE LAVES C15, C14 Y C36. VALORES REFERIDOS A LOS PROTOTIPOS Y AL COMPUESTO ZrCr<sub>2</sub> .....</b>	<b>306</b>
<b>Anexo 2: CARACTERÍSTICAS Presión-Composición- Temperatura (PCT) .....</b>	<b>308</b>
<b>Anexo 3: DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA BINARIO Zr-Cr .....</b>	<b>310</b>
<b>Anexo 4: ANÁLISIS DE LA LÍNEA DE PERFIL .....</b>	<b>311</b>
<b>Anexo 5: CALIBRACIÓN DEL ERROR PARA EL ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE EL MÉTODO RIETVELD .....</b>	<b>328</b>
<b>Anexo 6: ESPECTRO DE DESORCIÓN TÉRMICA DE LA MUESTRA: ZC_65_H100 .....</b>	<b>329</b>
<b>Anexo 7: TAMAÑOS PONDERADOS EN VOLUMEN Y SUPERFICIE PARA DOMINIOS ESFÉRICOS .....</b>	<b>330</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DE LOS ANEXOS ....</b>	<b>332</b>



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

## **ESTRUCTURA DEL CAPÍTULO**

### **1.1 LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS. GENERALIDADES**

#### **1.1.1 DEFINICIÓN. SINGULARIDADES**

#### **1.1.2 BREVE HISTORIA**

#### **1.1.3 PERSPECTIVAS**

### **1.2 LAS FASES DE LAVES**

#### **1.2.1 DESCRIPCIÓN**

#### **1.2.2 PROTOTIPOS**

#### **1.2.3 ENLACE. ESTABILIDAD. MAPAS DE ESTRUCTURA**

#### **1.2.4 TRANSFORMACIONES. MECANISMO SINCRÓNICO DE CIZALLA**

#### **1.2.5 DEFECTOS**

### **1.3 EL COMPUESTO INTERMETÁLICO $\text{ZrCr}_2$ : OBJETIVO DE LA TESIS DOCTORAL**

#### **1.3.1 PROPIEDADES Y ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA**

#### **1.3.2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL**

#### **1.3.3 ESTRUCTURA DEL TRABAJO**

### **1.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 1.1 LOS COMPUESTOS INTERMETÁLICOS. GENERALIDADES

### 1.1.1 DEFINICIÓN. SINGULARIDADES

Se denominan fases intermetálicas o compuestos intermetálicos a aquellas aleaciones de dos o más componentes que resultan a partir de mezclas homogéneas de los metales fundidos. Estos compuestos poseen carácter metálico y se manifiestan con relaciones enteras bien definidas dentro de un intervalo muy limitado de composiciones posibles<sup>a</sup>. Considerando una aleación binaria, puede decirse que un compuesto intermetálico es una fase intermedia entre sus dos elementos constituyentes, con diferente estructura a la de ellos, por lo que también posee diferentes características, a la vez que mantiene propiedades de simetría o de orden. Los compuestos intermetálicos difieren notablemente de las denominadas aleaciones “convencionales” ya que estas últimas consisten básicamente en una solución sólida de dos o más elementos metálicos y, al no tener una fórmula química concreta, se expresan, generalmente, como una mezcla de fases mediante porcentaje de sus elementos constituyentes.

Los compuestos intermetálicos se forman debido a que la fuerza de enlace entre átomos diferentes es mayor que la fuerza entre átomos idénticos. Por ello, dichos compuestos toman estructuras cristalinas con distribuciones atómicas ordenadas, donde cada átomo está rodeado preferentemente por otros de naturaleza distinta.

La estructura cristalina de los compuestos intermetálicos viene determinada por la fuerza y el carácter del enlace entre los átomos del cristal, o lo que es lo mismo, por su configuración electrónica. La naturaleza del enlace puede ser parcialmente iónica o covalente (de naturaleza más fuerte), y de forma alternativa, metálica. La relación entre el tipo de estructura y las propiedades atómicas de los elementos constituyentes del compuesto no es sencilla por lo que resulta complicado predecir una estructura cristalográfica para una determinada fase o grupo. Tampoco puede esperarse que todos los compuestos posean el mismo tipo de enlace que el de sus elementos constituyentes. Estas peculiaridades, propias de los compuestos intermetálicos, pueden ilustrarse tomando como ejemplo los tres grupos de fases diferentes que a continuación se citan.

Las fases de Zintl<sup>b</sup>, que pueden considerarse como compuestos de valencia, tienen estructuras cristalográficas semejantes al de algunas sales

---

<sup>a</sup> A veces no obedecen a la Ley de Dalton, y por ello se les denomina berthólidos.

<sup>b</sup> Se forman con metales de los dos extremos de la tabla periódica y se caracterizan por estar completas sus capas atómicas.

típicas, este es el caso del NaTl (estructura cúbica B2)<sup>c</sup> o el Mg<sub>2</sub>Si (cúbica C1)<sup>1</sup>, por lo que se espera de ellas un enlace iónico. Sin embargo, ha sido probado que compuestos pertenecientes a este tipo de fases poseen todo tipo de enlaces (iónico, covalente y metálico) o mezcla de ellos, dependiendo de su particular configuración electrónica. Con todo, estos compuestos son considerados como compuestos electrónicos con estructura cristalográfica definida por su concentración electrónica de valencia ( $e/a$ ).<sup>d</sup>

Dentro de los compuestos electrónicos más ampliamente conocidos están las denominadas fases de Hume-Rothery. Estas fases poseen diferentes estructuras cristalográficas, como son: la cúbica B2 (FeAl, NiAl y CoAl), la cúbica A13 (Zn<sub>3</sub>Co, Cu<sub>5</sub>Si), o la hexagonal compacta A3 (Cu<sub>3</sub>Ga, Ag<sub>3</sub>Al), también, la cúbica D8<sub>2</sub> (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>), y pueden ser caracterizadas por el factor  $e/a$  mediante las reglas de Hume-Rothery. A pesar de que estos compuestos poseen una estructura de bandas característica de los metales, no puede decirse que el tipo de enlace en ellos tenga un carácter puramente metálico. Por ejemplo, el NiAl presenta un enlace esencialmente covalente con un leve carácter metálico.<sup>2</sup> Por lo tanto, aunque las reglas de Hume-Rothery relacionan con gran exactitud la estructura de fases con la concentración electrónica de valencia, resultan insuficientes a la hora de explicar lo que sucede con el tipo de enlace.

Por último, otro grupo de compuestos intermetálicos caracterizados por la relación de tamaños atómicos y tipo de empaquetamiento entre sus elementos constituyentes es el denominado como fases de Frank-Kasper.<sup>3,e</sup> El grupo más numeroso y, por lo tanto, más representativo de este tipo de compuestos son las denominadas Fases de Laves, que, a su vez, poseen estructuras cúbica (C15), y hexagonal (C14 y C36).<sup>4</sup> A pesar de que el factor de tamaño atómico<sup>f</sup> es el más decisivo a la hora de establecer con exactitud el tipo de estructura formada a partir sus elementos constitutivos, este factor sigue resultando insuficiente, y es que el factor de concentración electrónica de valencia también juega un importante papel en la formación de fases de Laves en este grupo de compuestos intermetálicos. Las tres fases de Laves se caracterizan por poseer alta simetría, alta coordinación atómica y alta densidad, en estrecha analogía a metales, por lo que estas fases suelen presentar enlace metálico.

Con todo lo anterior, queda claro la dificultad establecer una clasificación de los compuestos intermetálicos atendiendo únicamente a un determinado

---

<sup>c</sup> Notación de Strukturbericht.

<sup>d</sup> Promedio de electrones de valencia por átomo ( $e/a$ ).

<sup>e</sup> Denominados también, compuestos de factor tamaño, o, compuestos intermetálicos de empaquetamiento denso.

<sup>f</sup> En un compuesto intermetálico de de tipo AB<sub>2</sub> el factor de tamaño se expresa mediante el cociente  $R_A/R_B$ .

criterio, como pueda ser, el tipo de estructura, sus propiedades físicas, número y naturaleza de sus elementos constitutivos, etc.

### 1.1.2 BREVE HISTORIA

Parece ser que fue el químico alemán Karl Karsten, en 1839, el investigador que identificó correctamente el primer compuesto intermetálico, concretamente, la aleación CuZn (el latón). Durante la segunda mitad del siglo XIX, fueron investigados ciertos precipitados que aparecían en aleaciones metálicas y que, a su vez, mostraban discontinuidades de tipo eléctrico, mecánico, magnético y químico, sugiriendo la existencia de otros nuevos compuestos intermetálicos. La primera representación de este nuevo tipo de compuestos en un diagrama de fases se debió a Wright y colab.<sup>5</sup>, en 1891 (dieciséis años más tarde de la publicación del primer diagrama de equilibrio) y, concretamente, para el sistema Pb-Ag-Zn. A principios del siglo XX, Heycock y Neville<sup>6</sup> realizaron el primer estudio detallado y sistemático sobre la constitución de un sistema que contenía compuestos intermetálicos (Cu-Sn).

Si bien puede considerarse a los investigadores anteriormente citados como los pioneros en el campo de las aleaciones intermetálicas, fue al metalúrgico ruso N. S. Kurnakov<sup>7</sup> y a su contemporáneo, el metalúrgico alemán Tammann<sup>8</sup>, a quienes han de atribuirse los mayores logros en la comprensión, el estudio y el desarrollo formal de estos compuestos. A partir de los años 50 del siglo pasado fue cuando realmente despertó, de forma generalizada, el interés de la comunidad científica por estos materiales, manteniéndose hasta los tiempos actuales por las innumerables posibilidades que a nivel científico y tecnológico ofrecen.

La aplicación de los compuestos intermetálicos en el ámbito industrial fue evolucionando con el transcurso del tiempo. En un principio fueron utilizados como materiales funcionales: aleaciones con memoria de forma (CuZn-Al) en 1938; como protectores superficiales contra agentes medioambientales (NiAl) en 1950; también como elementos calefactores eléctricos (MoSi<sub>2</sub>) en 1956; superconductores (Nb<sub>3</sub>Sn) en 1961; imanes permanentes (CoSm) en 1967; semiconductores (InSb, InAs) en 1967; acumuladores de H<sub>2</sub> (LaNi<sub>5</sub>) en 1969, etc.<sup>9</sup> Prácticamente hasta finales del siglo pasado, los compuestos intermetálicos no pudieron ser utilizados como materiales estructurales debido a la alta fragilidad que presentan, con la única excepción de su aplicabilidad como amalgamas en el campo de la odontología restaurativa. Sin embargo, a partir de ese momento, la investigación y descubrimiento de nuevos compuestos, la utilización de terceros elementos en las aleaciones, y un mayor y profundo conocimiento de sus propiedades básicas, ha hecho posible que los compuestos intermetálicos no sólo estén

siendo utilizados industrialmente como materiales estructurales (con aplicaciones directas en los motores de propulsión de vehículos, en la aeronáutica, turbomáquinas para la generación de energía, etc.), sino también, en nuevos campos con aplicaciones funcionales, como son el de los materiales superconductores, y el de los materiales acumuladores de hidrógeno ( $H_2$ ).

### 1.1.3 PERSPECTIVAS

Aunque hasta el momento ya han sido desarrollados e investigados un gran número de compuestos intermetálicos, a la vez que cada día aumentan sus aplicaciones en los ámbitos funcional y estructural, en modo alguno esto significa que puedan considerarse ya agotadas las posibilidades de estos materiales. Muy al contrario. Algunos de los problemas que, a nivel general, presentan, como son la fragilidad o la baja resistencia a la oxidación a temperatura ambiente, podrían ser superados si se reforzase la actividad investigadora en este campo de estudio de materiales, a la vez que se ampliase a nuevos compuestos. Por lo tanto, las perspectivas pasan por continuar e intensificar la investigación básica, intentando comprender de modo más satisfactorio muchas de sus propiedades fundamentales, particularmente, su constitución, diagramas de fase, densidades, conductividades térmica y eléctrica, constantes elásticas, coeficientes de difusión, y un largo etcétera. Sería también deseable, que además de incrementar el número de investigaciones experimentales con el fin de obtener nuevos datos, se potenciasen las investigaciones teóricas, incluyendo los cálculos *ab-initio* y los conceptos mecánico-cuánticos.

Por último, indicar que a pesar de la alta potencialidad y sus buenas perspectivas futuras, hay que seguir considerando a estos materiales como un grupo particular con características específicas propias, no pudiéndose esperar que los futuros compuestos intermetálicos exhiban propiedades semejantes a las de las aleaciones metálicas convencionales.

## 1.2 LAS FASES DE LAVES

### 1.2.1 DESCRIPCIÓN

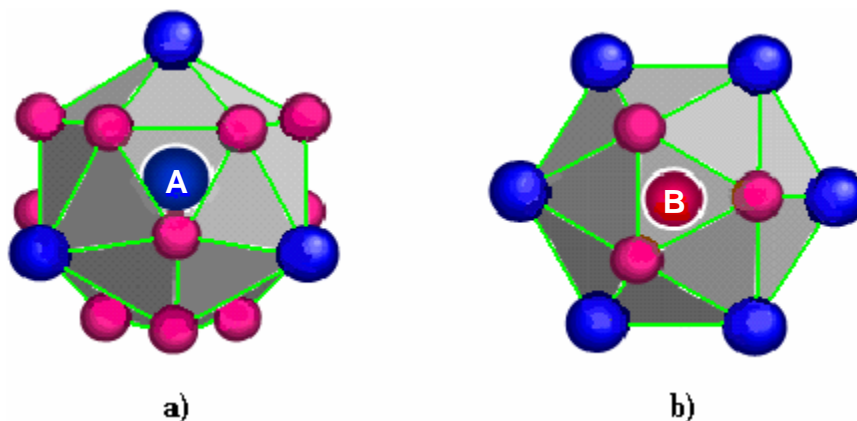
Se denominan fases de Laves a aquellos compuestos del tipo  $AB_2$  con estructuras cristalográficas compactas concretas, que a su vez representan el grupo más numeroso dentro de los compuestos intermetálicos (entre binarios y ternarios unos 1400 compuestos).<sup>1</sup>

A pesar de que las propiedades de las fases de Laves comenzaron a ser investigadas en el segundo decenio del siglo anterior, fue F. H. Laves, en 1935,

quien formalmente evaluó las características y propiedades de este tipo de estructuras, y es por ello por lo que estas fases llevan su nombre.<sup>10,§</sup> Las fases de Laves son también llamadas fases de *Friauf-Laves* debido a que J. B. Friauf fue el pionero en el estudio de dos de sus estructuras más representativas: la del compuesto  $\text{MgCu}_2$ , y la del  $\text{MgZn}_2$ .

Desde los comienzos de la última década del siglo pasado hasta los momentos actuales, las fases de Laves han acaparado la atención de la comunidad científica, principalmente por sus posibilidades de aplicación tanto en el campo de los materiales estructurales (materiales ligeros resistentes a altas temperaturas, materiales de recubrimiento para protección contra agentes medioambientales, etc.) y como en el de los materiales funcionales (hilos superconductores para ser utilizados en reactores de fusión, cartuchos acumuladores de  $\text{H}_2$ , etc.).<sup>11, 12, 13, 14, 15, 16</sup>

Las fases de Laves pertenecen al grupo de fases denominado de Frank-Kasper<sup>17</sup>, por lo que presentan estructuras de empaquetamiento denso. Tienen la fórmula composicional  $\text{AB}_2$ , representando A el átomo de mayor tamaño y B el de menor tamaño. Cada átomo A se encuentra rodeado por un poliedro (de Frank-Kasper) que contiene 16 átomos (número de coordinación  $16 = 4 A + 12 B$ ). A su vez, los átomos B se encuentran emplazados en el centro de un icosaedro donde en sus vértices se encuentran 12 átomos (número de coordinación  $12 = 6 A + 6 B$ ).



**Figura 1.1:** a) Poliedro Frank-Kasper circundante a un átomo A ( $4A+12B$ ); b) Poliedro circundante a un átomo B ( $6A+6B$ ).

La Figura 1.1 muestra la disposición atómica alrededor de un átomo de tipo A y otro de tipo B en las fases de Laves. En esta figura, las esferas macizas de color azul representan los átomos del elemento de mayor tamaño (A), y las esferas macizas de color granate representan los átomos del elemento de menor tamaño

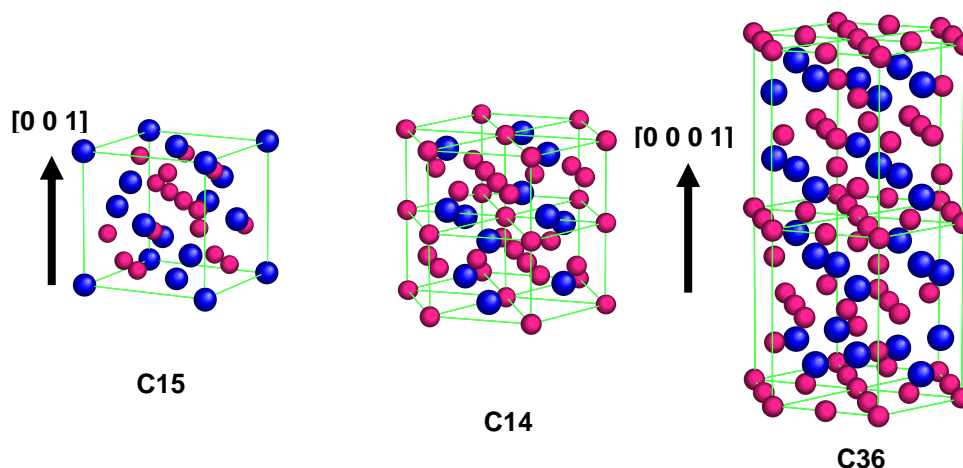
§ El nombre de FASES DE LAVES fue introducido por Schulze en 1939.

tamaño (B). En el centro de cada poliedro se ha situado el átomo de referencia mediante la letra A o B.<sup>h</sup>

### 1.2.2 PROTOTIPOS

La práctica totalidad de las fases de Laves obedecen a tres variedades polimórficas diferentes: una de ellas con estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*), denominada C15, cuyo prototipo es el compuesto  $\text{MgCu}_2$ <sup>18</sup>; otra con estructura hexagonal compacta (*hcp*), denominada C14, y cuyo prototipo es el compuesto  $\text{MgZn}_2$ <sup>19</sup>; y una última, también hexagonal compacta de doble parámetro (dihexagonal), denominada C36, cuyo prototipo es el compuesto  $\text{MgNi}_2$ <sup>20</sup>.

En el Anexo 1 se detalla el grupo espacial, número, simbología y parámetros estructurales de cada uno de estos prototipos. La Figura 1.2 muestra la estructura cristalina de las tres variedades polimórficas citadas anteriormente.



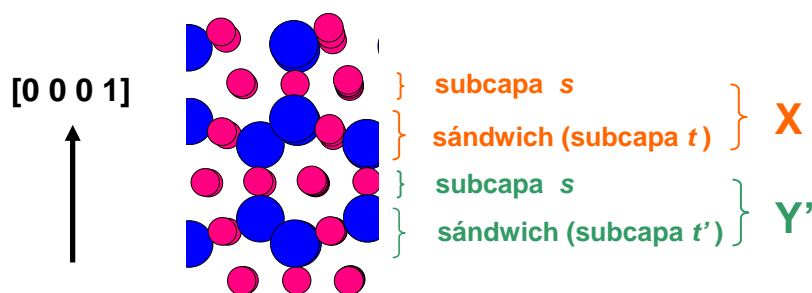
**Figura 1.2:** Estructuras cristalinas de los prototipos de Laves C15, C14 y C36. Los colores representan el mismo tipo de átomos que en la figura anterior.

Uno de los modelos que explica de forma más clara y precisa cómo están formadas las fases de Laves es el propuesto por Hazzledine<sup>21</sup>. Este modelo considera que las fases de Laves se generan a partir de determinadas secuencias de apilamiento de diferentes tetracapas atómicas (X, Y, Z)<sup>i</sup>. Estas tetracapas se diferencian entre sí por la posición relativa de cada una de las dos subcapas que las componen: subcapas *s* y *t* (Figura 1.3).

<sup>h</sup> Para una mejor comprensión de las figuras, se han exagerado las distancias entre átomos.

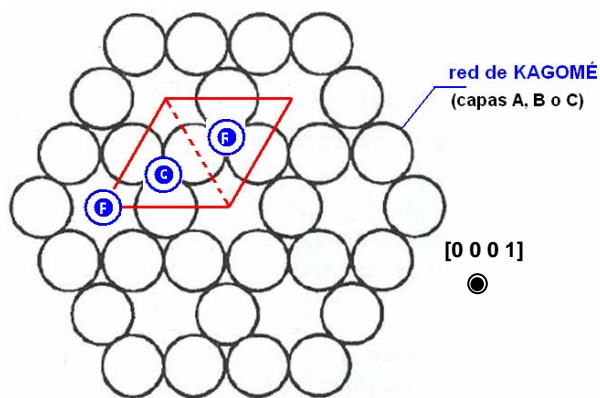
<sup>i</sup> El espaciado entre capas de átomos de tipo A (mayor tamaño) y de tipo B (menor tamaño) no es uniforme por lo que es conveniente establecer una nueva unidad estructural: la tetracapa. El espesor teórico de cada tetracapa es  $(2/3)^{1/2}a_h$ , donde  $a_h$  representa el parámetro de red ( $a$ ) de la celda unidad en la estructura hexagonal.





**Figura 1.3:** Secuencias de apilamiento en la estructura de Laves C14 según la disposición de las diferentes tetracapas (capa  $s$  + sandwich tipo  $t$  o  $t'$ ).

La subcapa  $s$  está formada por átomos del elemento más pequeño dispuestos según una red de *Kagomé* (Figura 1.4). Según la posición relativa que ocupen los átomos, respecto a la subcapa inferior, esta capa puede tomar tres configuraciones diferentes denominadas A, B y C.



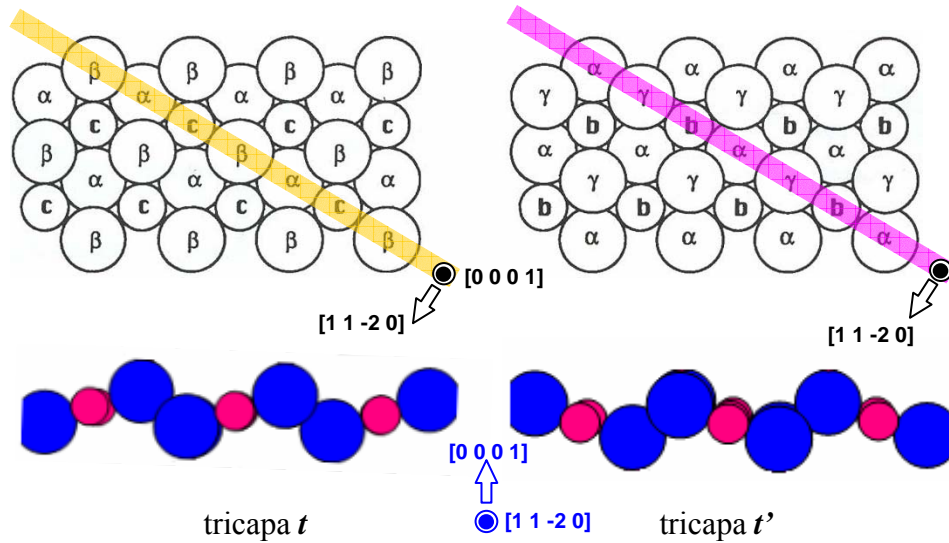
**Figura 1.4:** Red de Kagomé en una estructura de Laves hexagonal C14, formada por átomos del elemento menor (capa A, B, o C). Los círculos concéntricos (P, Q y R) representan las posiciones donde pueden ubicarse los átomos del elemento mayor según las capas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Esta figura se ha tomado de la publicación [22].

La subcapa, denominada  $t$  o  $t'$  es una tricapa tipo sándwich formada por dos capas laterales de átomos del elemento mayor (según posición relativa:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  -Figura 1.5-), y una central de átomos del elemento menor (a, b, c) con empaquetamiento menos denso que la de tipo  $s$ .

La Figura 1.5 ilustra las dos configuraciones posibles para la tricapa ( $t$  o  $t'$ ) donde la diferencia estriba en la posición relativa de los átomos de los planos laterales sobre el plano central del sándwich. Cada tricapa tipo sandwich ( $t$ ) puede ubicarse sobre la capa simple ( $s$ ) de tres modos diferentes, según los huecos P, Q y R que permite la red de Kagomé (Figura 1.4), dando lugar a las tetracapas X, Y y Z. Cuando estas tetracapas están formadas por tricapas de tipo  $t'$  en vez de  $t$ , entonces la nueva configuración se denominará  $X'$ ,  $Y'$  y  $Z'$ . Así, las seis configuraciones posibles para una tetracapa son:

$$\begin{aligned}
X &\rightarrow A\alpha c\beta \\
X' &\rightarrow A\alpha b\gamma \\
Y &\rightarrow B\beta a\gamma \\
Y' &\rightarrow B\beta c\alpha \\
Z &\rightarrow C\gamma b\alpha \\
Z' &\rightarrow C\gamma a\beta
\end{aligned}$$

Las tetracapas se disponen según un empaquetamiento denso por lo que tras una capa de tipo X sólo podrán situarse de tipo B, lo que implica que la secuencia continuaría con una tetracapa de tipo Y o Y'; de forma similar, después de una tetracapa de tipo X' sólo podría ubicarse una capa de tipo C, con lo que la secuencia tras esta capa X' podría ser la Z o Z'. Estos razonamientos se hacen extensivos a todas las posibles combinaciones.<sup>23</sup> Cuando la secuencia de tetracapas tenga la periodicidad XY'..., la estructura de Laves formada será la fase hexagonal compacta C14; cuando la periodicidad sea XYZ'Y'..., la fase será la dihexagonal compacta C36; por último, cuando la periodicidad sea XYZ ... o X' Z' Y' ..., la estructura es la cúbica C15 o su variante C15<sub>T</sub>.



**Figura 1.5:** Tricapas tipo sándwich  $t$  y  $t'$  en una estructura de Laves hexagonal C14. Las capas superior e inferior están formadas por átomos del elemento mayor ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) y la capa central por átomos del elemento menor ( $a$ ,  $b$  o  $c$ ). Las dos tricapas son simétricas respecto a la dirección  $[0\ 0\ 0\ 1]$ , según se observa en la parte inferior de esta figura.

<sup>i</sup> A esta variante cúbica C15<sub>T</sub> la fase de Laves C15 se la denomina maclada (*twinned*).

### 1.2.3 ENLACE. ESTABILIDAD. MAPAS DE ESTRUCTURA

#### *Enlace*

En un principio, cuando se disponía de pocos datos, se consideró que el enlace químico de las fases de Laves tenía que obedecer a una naturaleza metálica<sup>24</sup>. Actualmente, esta idea ha sido modificada. Atendiendo a una clasificación del tipo de enlace según las entalpías de formación de las fases de Laves, y puesto que estas fases presentan energías que varían entre 0 y -350 kJ/mol, la naturaleza de su enlace puede ser metálica, iónica o covalente<sup>36</sup>: la alta estabilidad de algunas fases de Laves que contienen elementos de transición es atribuida a la transferencia de electrones entre los átomos de los dos elementos, lo que muestra una clara componente iónica; en otras fases de Laves, mediante la aplicación del Método de Máxima Entropía, ha sido probado que el enlace predominante en ellas es de tipo covalente. En conclusión, aunque mayoritariamente pueda asignarse al enlace de las fases de Laves un carácter metálico, dependiendo del compuesto concreto, dicho enlace puede aparecer como una combinación entre metálico, iónico y covalente.

#### *Estabilidad*

El hecho de que las tres fases de Laves admitan variaciones estequiométricas, unido a que estas estructuras posean parecidas entalpías de formación<sup>25</sup>, hace que en determinados compuestos como, por ejemplo, el NbCo<sub>2</sub> y los dicromuros MCr<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Hf, Nb o Ta), las diferentes fases de Laves puedan coexistir en un amplio rango de temperaturas. Por lo tanto, realizar una predicción con total certeza de cuál será la fase presente en esos compuestos conlleva el tener en cuenta ciertos parámetros o factores. Estudios relativamente recientes han concluido que la estabilidad de las fases de Laves viene condicionada por factores tanto de tipo geométrico como de tipo electrónico, a saber: el factor de tamaño atómico, la electronegatividad y el factor de concentración electrónica de valencia.<sup>26,27,28,29</sup> Aunque, de forma general, los modelos basados en estos factores explican satisfactoriamente la estabilidad en gran número de compuestos, es conveniente indicar que no lo hacen de forma completa.<sup>30,31,32,33.</sup>

### *Tamaño atómico*

El factor de tamaño atómico viene definido por la relación o cociente entre los radios de los átomos constituyentes del compuesto ( $R_A/R_B$ )<sup>k</sup>, y puede decirse que es el factor más determinante, aunque no el único, en cuanto a la estabilidad de las fases de Laves se refiere<sup>34</sup>. Si bien la relación de tamaños entre los átomos constituyentes no permite elaborar un modelo que explique por sí solo la estabilidad de estas fases, es conveniente indicar que razones puramente geométricas (modelos de esferas rígidas) exigen que la relación entre tamaños atómicos se aproxime al valor ideal ( $R_A/R_B = 1.225$ ).<sup>35</sup> De los diferentes compuestos con estructura de Laves que hasta ahora han sido estudiados, el factor de forma varía entre 1.05 y 1.70, no pudiendo establecerse una correlación entre los valores comprendidos en este rango y el tipo de estructura.

El factor de tamaño está relacionado directamente con la entalpía de formación de las fases de Laves. Ha sido ya probado que la menor energía de formación se da en aquellos compuestos con un factor de tamaño próximo al ideal<sup>36</sup>; si este factor difiere de ese valor, entonces, con el fin de reducir la energía total de enlace en el compuesto, los radios atómicos necesitan reajustarse mediante la aparición de esfuerzos de tipo elástico entre los átomos constituyentes.

### *Electronegatividad*

La capacidad de los átomos para redistribuir su nube electrónica con el fin de obtener una relación entre radios próxima a la ideal es determinante en la formación de las fases de Laves. La contracción debida a la interacción atractiva entre los átomos de tipo A y B es proporcional a la raíz cuadrada de la diferencia de sus respectivas electronegatividades.<sup>37,38,39</sup> El efecto de la aleación sobre los potenciales interatómicos conlleva una renormalización en radios atómicos efectivos y, por lo tanto, el factor de electronegatividad puede así explicar la formación de fases de Laves con elementos que posean un factor de tamaño notablemente distinto del valor ideal.

### *Concentración electrónica de valencia.*

La relación entre la estabilidad de las fases de Laves y la estructura electrónica de un determinado compuesto intermetálico viene también definida por el valor medio de sus electrones de valencia (factor de concentración electrónica de valencia  $-e/a-$ ), que obedece a la expresión:

---

<sup>k</sup>  $R_A$  y  $R_B$  representan los radios de Goldsmith.

$$(e/a)_{\text{fasesLaves}} = \sum_i (e/a)_i \cdot (\% \text{ at.})_i$$

Donde  $(e/a)_i$  y  $(\% \text{ at.})_i$  son, respectivamente, el número de electrones del  $i$ -ésimo elemento de la aleación que no forman parte de su capa de gas inerte y su composición porcentual.

Cuando se trata de estudiar la estabilidad de las fases de Laves en compuestos que poseen factores de tamaño semejantes, así como en compuestos con un amplio rango estequiométrico, la concentración electrónica de valencia podría resultar determinante. También es muy importante cuando se pretende explicar la estabilidad de las fases de Laves en aquellos compuestos en los que se han realizado sustituciones mediante aleación con terceros elementos.

Ha sido demostrado que en compuestos binarios del tipo  $\text{NbM}_2$  ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ), el factor  $e/a$  es dominante en la estabilidad de las fases de Laves. Para valores de  $e/a \leq 5.76$ , o bien  $7.65 \leq e/a \leq 8$ , la estructura C15 es estable; cuando  $e/a$  está comprendida en un rango entre 5.88 y 7.53, es la C14 la fase estable, y para valores comprendidos entre 7.53 y 7.65 la fase intermedia C36 podría ser la fase estable. Valores de  $e/a \geq 8$  conducen al desorden de la aleación.<sup>40</sup>

### ***Mapas de estructura***

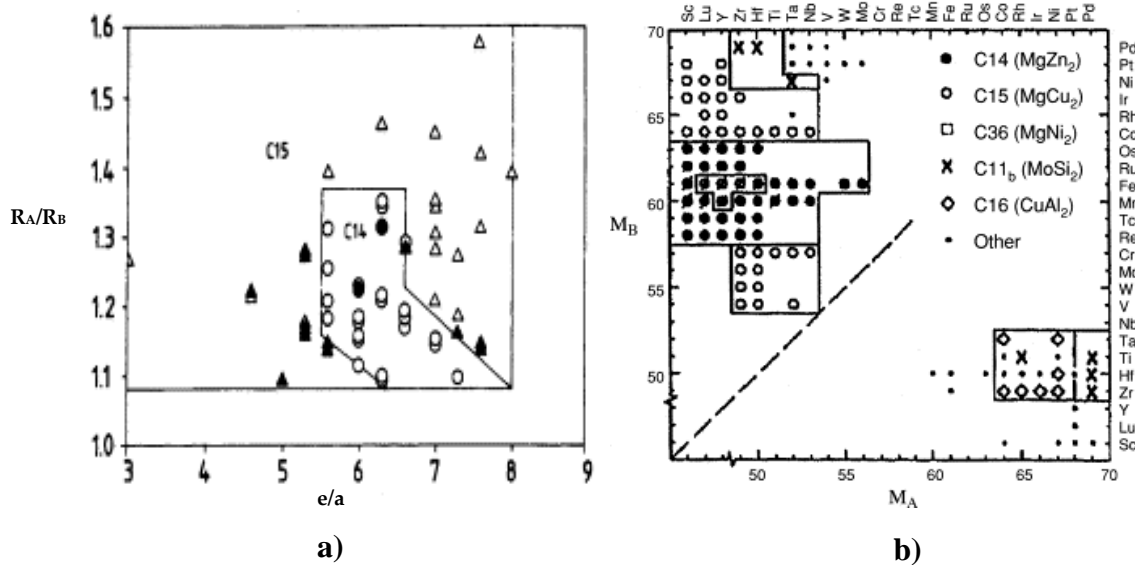
Un método utilizado en la predicción de las fases de Laves es mediante los denominados mapas de estructura. Los mapas de estructura son un tipo de representaciones gráficas, donde se establecen relaciones entre el tipo de estructura o fase, los factores que controlan la estabilidad de la misma (número atómico, tamaños atómicos, electronegatividades, etc.) y los elementos constitutivos que la forman. La Figura 1.6, obtenida de [32], muestra dos de los citados mapas para fases de Laves basadas en elementos de transición.

En el primer mapa (Figura 1.6.a) se deduce que la fase C14 sería estable dentro de un estrecho rango definido por la relación de radios atómicos (factor de forma) y la concentración electrónica de valencia (existen ciertos compuestos –por ejemplo,  $\text{ZrAl}_2$ – que se desvían notablemente de los valores señalados en ese rango). El segundo mapa (Figura 1.6.b) relaciona las diferentes variedades polimórficas de Laves con el denominado número de Mendeleev ( $M$ )<sup>41,42,1</sup> de los diferentes elementos de transición. El orden de los elementos de esta tabla se establece con el fin conseguir una separación estructural de los compuestos lo más homogénea posible. Según esta última tabla, las tres fases de Laves C14,

---

<sup>1</sup> El número de Mendeleev puede representarse como una variable fenomenológica que ordena todos los elementos de la tabla periódica en una cadena unidimensional.

C36 y C15 únicamente serían estables para compuestos  $AB_2$  que cumplan la relación  $M_B > M_A$ .



**Figura 1.6:** Mapas de estructura. a) Estructura de Laves en relación con el factor de forma y la concentración electrónica de valencia. Los círculos representan la fase C14 y los triángulos la C15. b) Estructura en relación con el número de Mendeleev de los elementos A y B.

#### 1.2.4 TRANSFORMACIONES. MECANISMO SINCRÓNICO DE CIZALLA

Hace aproximadamente una década, apoyándose en consideraciones puramente geométricas, P. M. Hazzledine desarrolló un modelo que explicaba cómo partiendo de una fase de Laves se podía generar la estructura correspondiente a otra de las fases<sup>21</sup>. El mecanismo mediante el cual una estructura hexagonal C14 puede transformarse en una cúbica C15 se basa en complejos desplazamientos sincrónicos de cizalla<sup>m</sup> entre determinados planos atómicos de la estructura, no implica procesos de difusión y sólo puede producirse en capas atómicas que lo favorezcan.<sup>43,n</sup>

##### *Mecanismo de transformación*

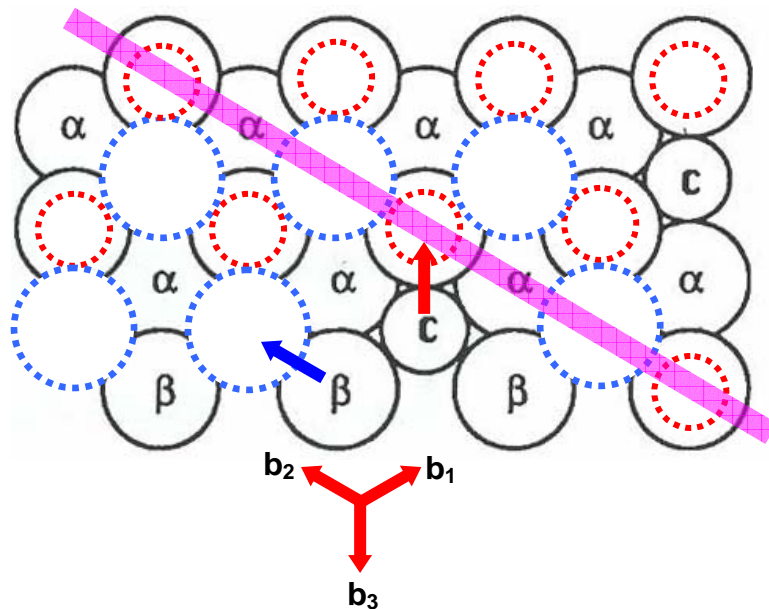
Para que exista una transformación polimórfica en una de las fases de Laves ha de cambiar la secuencia de apilamiento de las ya mencionadas tetracap

<sup>m</sup> *Synchroshear*.

<sup>n</sup> El tipo de transformaciones que involucra estos mecanismos de cizalla se denomina genéricamente *shear transformations* o *polytypic transitions*.

atómicas que la conforman. Esto puede conseguirse mediante desplazamientos atómicos por mecanismo de cizalla en aquellos planos de la estructura que presentan un alto grado de empaquetamiento atómico ( $\{1\ 1\ 1\}$  en estructuras *fcc* y  $(0\ 0\ 0\ 1)$  en *hcp*), concretamente, en dos de los planos pertenecientes a la tricapa tipo sandwich  $t$  o  $t'$ . Efectivamente, si se considera una subcapa de tipo  $s$  con configuración de tipo A fija en una determinada posición (Figura 1.3 y Figura 1.4), sobre esta red podrá ubicarse una tricapa de tipo  $t$  con secuencia  $\alpha c \beta$ , como se indica en la Figura 1.7. Una transformación de la tricapa  $t$  a la tricapa  $t'$  ( $\alpha b \gamma$ ) implicaría un doble desplazamiento: por un lado los átomos de la capa central del sándwich,  $c$ , deberían trasladarse según las direcciones  $-b_1$ , o  $-b_2$  o  $-b_3$  para ocupar los huecos disponibles en la capa  $\alpha$ , y, por otro lado, los átomos de la capa  $\beta$  tendrían que desplazarse según las direcciones  $b_1$  o  $b_2$  o  $b_3$ . Para que este doble desplazamiento sea posible, los dos movimientos han de producirse de forma sincrónica, y esta es la razón por la que el proceso de transformación es denominado “*synchroshear*”.

La Figura 1.7, tomada de la referencia [44], muestra de modo muy gráfico todo este proceso: tras los desplazamientos atómicos de las capas  $c$  y  $\beta$ , la tricapa tipo  $t$  ha pasado a convertirse en una  $t'$ . Este hecho se hace muy evidente cuando se comparan las Figuras 1.5 y 1.7 a través de la línea de color rosa en cada una de ellas.








**Figura 1.7:** Desplazamiento de los átomos de la capa  $c$  según la dirección  $-b_3$  (flecha roja) ocupando posiciones permitidas en la capa  $\alpha$ ; y desplazamiento de los átomos de la capa  $\beta$  según la dirección  $b_2$  según los huecos posibles en esa capa (flecha azul). Los vectores  $b_1$ ,  $b_2$  y  $b_3$  son los vectores de Burgers de dislocaciones parciales de tipo Shockley  $1/3\langle 1\ 0\ -1\ 0 \rangle$  para las fases de Laves hexagonales de Laves, y  $1/6\langle 2\ -1\ -1 \rangle$  para la cúbica.

A veces, este mecanismo es descrito mediante una notación algo diferente pero muy clarificadora: la denominada notación de Ramsdell<sup>45</sup>. Según esta notación, cuando una tetracapa está apilada con otra, las letras que las representan se reemplazan por el tipo de empaquetamiento local: *c* cuando el empaquetamiento se da entre tetracapas del mismo tipo (X, Y, Z, o bien, X', Y', Z'); *h* cuando el empaquetamiento se da entre capas de diferente tipo (X e Y', Y y Z', etc.). Por lo tanto, ahora las fases de Laves pueden ser expresadas como una secuencia de caracteres *c* y *h* en la forma:

$$\begin{array}{lll} \text{C15:} & \dots X Y Z \dots & c c c \dots \quad (\text{dirección } [1\ 1\ 1]) \\ \text{C14:} & \dots X Y' \dots & h h \dots \quad (\text{dirección } [0\ 0\ 0\ 1]) \\ \text{C36:} & \dots X Y Z' Y' \dots & c h c h \quad (\text{dirección } [0\ 0\ 0\ 1]) \end{array}$$

La Tabla 1.1 elaborada por Kumar y colab.<sup>22</sup> esquematiza un proceso de transformación desde la fase hexagonal C14 a la cúbica C15, pasando por la hexagonal de doble parámetro C36. En las casillas con letra negrita, y de abajo hacia arriba, se han indicado las secuencias de apilamiento en las direcciones  $[0\ 0\ 0\ 1]$  para las fases C14 y C36, y  $[1\ 1\ 1]$  para la cúbica, según las dos notaciones empleadas. Cada flecha discontinua de color rojo representa un proceso sincrónico de cizalla en la tetracapa indicada. En las casillas con letra normal, se representan las secuencias de apilamiento de cada fase en proceso de transformación.

C14		C36				C15			
Y'		Z'		Y'		X'		Z' 	Z
	<b>h</b>		<b>h</b>		<b>h</b>		<b>h</b>		<b>c</b>
X		Y		X		Z		Y	Y
	<b>h</b>		<b>h</b>		<b>c</b>		<b>c</b>		<b>c</b>
Y'		Z' 		Z		Y		X	X
	<b>h</b>		<b>c</b>		<b>h</b>		<b>h</b>		<b>c</b>
X 		X'		X'		Z' 		Z	Z
	<b>h</b>		<b>c</b>		<b>c</b>		<b>h</b>		<b>c</b>
Y'		Y'		Y' 		Y		Y	Y
	<b>h</b>		<b>h</b>		<b>h</b>		<b>c</b>		<b>c</b>
X		X		X		X		X	X

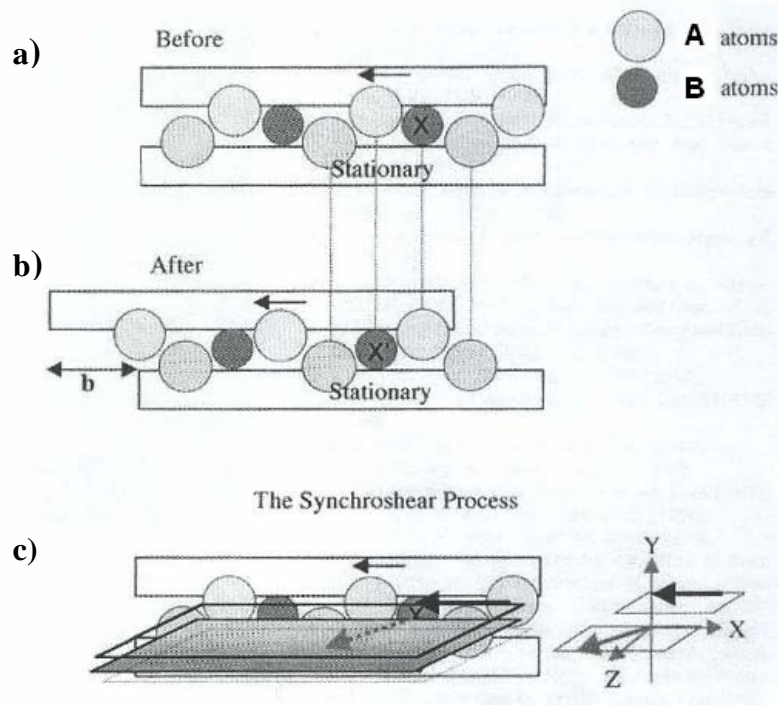
**Tabla 1.1:** Esquema del proceso de transformación de la fase de Laves C14 a la C15, vía C36.

Para que estos desplazamientos de cizalla puedan producirse es necesario que en el proceso se propaguen dos dislocaciones parciales en planos adyacentes diferentes de la tricapa tipo sándwich (por ejemplo, el  $c$  y  $\beta$  de la tricapa  $\alpha c \beta$ ). Estas dislocaciones son del tipo Shockley y tienen por vectores de



Burgers  $b_1$ ,  $b_2$  o  $b_3$  (Figura 1.7). La acción de una dislocación con, por ejemplo, vector de Burgers  $b_1$  sobre uno de los planos de deslizamiento, más la acción de otra, con vector de Burgers  $b_2$ , en el otro plano, ambas muy juntas, da como resultado otra dislocación del mismo tipo con vector de Burgers  $-b_3$ . A esta nueva dislocación se la denomina "shockley sincrónica"<sup>o</sup> y se caracteriza por tener su núcleo partido sobre dos planos diferentes.

La Figura 1.8, tomada de la referencia [46], ilustra de un modo gráfico y sencillo el mencionado proceso sincrónico de cizalla. La Figura 1.8.a representa la situación de partida para una tetracapa, donde las redes de Kagomé (capas A, B o C) se indican mediante sendos bloques por encima y debajo de la tricapa tipo sándwich. La Figura 1.8.b muestra el estado final de la tetracapa después de finalizado el proceso de cizalla. En esta última figura puede observarse que los átomos del elemento de menor tamaño (marca X) finalmente ocupan una nueva posición ( $X'$ ) y para que eso sea posible, simultáneamente, la capa superior de átomos del elemento mayor ha tenido que desplazarse una distancia  $b$  en una dirección diferente. El esquema tridimensional de la Figura 1.8.c muestra que mientras la red de Kagomé superior y los átomos situados en ella se mueven en el plano que representa el papel según la dirección del eje X, los átomos del elemento menor de la tricapa se desplazan fuera del plano del papel en una dirección a  $60^\circ$  de la dirección  $-X$ .



**Figura 1.8:** Ilustración gráfica esquemática del proceso "sincrónico de cizalla".

<sup>o</sup> *Shynchrosockley*.

### 1.2.5 DEFECTOS

Los defectos cristalinos que aparecen en las fases de Laves juegan un importantísimo papel a la hora de entender sus principales propiedades físicas. Según criterio de dimensionalidad, estos defectos pueden clasificarse en los tres grupos siguientes: de punto (intersticios, vacantes y antisitios), de línea (dislocaciones) y de superficie (faltas de apilamiento y fronteras de grano).

La variación en la estequiometría que presentan gran número de compuestos de  $AB_2$  con fases de Laves puede ser explicada por la aparición de defectos de punto en su red cristalina. Debido a que las fases de Laves pertenecen al grupo de Frank-Kasper y en estas fases no existen intersticios con tamaño suficiente como para albergar átomos de los elementos constituyentes, de los defectos asociados a las fases de Laves mencionados en el párrafo anterior, únicamente cabe considerar las vacantes y los antisitios como causantes de las variaciones estequiométricas que presentan estas fases.<sup>47</sup>

Algunos estudios experimentales<sup>48,49</sup> han demostrado que una relación de composiciones entre los elementos A y B por debajo del estequiométrico sugiere la presencia de sustituciones de tipo antisitio (un cierto número de átomos de tipo B ocupan las posiciones cristalinas de átomos de tipo A); la posibilidad de que sean vacantes de átomos A los causantes de la desviación no ha sido demostrada. Por otro lado, una relación de composiciones con valor superior al estequiométrico, sugiere la presencia de vacantes en posiciones ocupadas por átomos de tipo B, con mayor probabilidad que la aparición de antisitios (la gran diferencia de tamaño entre los dos átomos constituyentes dificultaría la generación de este defecto). A pesar de todo, existen discrepancias en la literatura sobre si son vacantes, antisitios o ambos a la vez, los causantes de esta variación en la relación de composiciones.<sup>50</sup>

Los procesos de deformación en compuestos que poseen estructuras cristalográficas simples con empaquetamiento compacto (*fcc* o *hcp*) han sido tratados ampliamente en la literatura, quedando establecido que las dislocaciones parciales de tipo *Shockley* juegan un papel importante en ellos.<sup>51</sup> Mediante sencillos modelos geométricos, en los que toman parte este tipo de dislocaciones, pueden explicarse con éxito ciertas propiedades mecánicas de los cristales como son la ductilidad o la dureza, así como los mecanismos mediante los cuales se producen transformaciones polimórficas en ese tipo de estructuras. Sin embargo, en estructuras compactas más complejas, como son las fases de Laves, se requiere la presencia de otro tipo de dislocaciones (*synchroslockley*) a la hora de explicar los también complejos mecanismos de cizalla (*shynchroshear*) presentes en estas fases. Como se explicó en el apartado anterior, estos

mecanismos son determinantes a la hora de comprender las transformaciones y polimorfismo<sup>p</sup> que exhiben numerosos compuestos.<sup>22,52,53</sup>

La presencia y movimiento de dislocaciones parciales de tipo *Shockley* en planos densamente ocupados (planos de deslizamiento) permite el desplazamiento de otros planos adyacentes a ellos. La nueva ubicación para los átomos desplazados puede generar irregularidades en la secuencia de las capas atómicas según determinadas direcciones cristalográficas, generando las denominadas faltas o defectos de apilamiento (SF)<sup>q</sup>. Este tipo de defecto se manifiesta en estructuras con empaquetamiento denso, y por lo tanto, están muy presentes en las tres fases de Laves.<sup>54</sup> En las fases hexagonales C14 y C36 las faltas de apilamiento se generan según la dirección del plano basal de estas estructuras ([0 0 0 1]). En la fase C15, debido la alta simetría que esta estructura posee, las faltas de apilamiento aparecen según cuatro direcciones correspondientes a la familia de planos {1 1 1}: [1 1 1], [1 1 -1], [-1 1 1], [-1 1 -1]. Cuando los defectos de apilamiento en una estructura poseen una periodicidad concreta inducen un cambio de estructura en el cristal, o lo que es lo mismo, una transformación de fase. Un ejemplo clarificador de ello es la transformación a fase hexagonal de Laves C14 desde la estructura cúbica de Laves C15: si en la estructura cúbica que posee una secuencia de capas atómicas (tetracapas) XYZXYZ ..., se produce una falta de apilamiento intrínseca<sup>r</sup> en la capa Z de forma regular en la estructura, la nueva secuencia será: XYXY ..., asociada a la fase hexagonal C14.

Otro tipo de defecto de superficie propio de la fase cúbica C15 es el micromaclado<sup>s</sup>. El micromaclado, bajo un punto de vista cristalográfico es indistinguible de un defecto de apilamiento, y se presenta en el cristal como una interfase de baja energía (macla).<sup>55,t</sup> El tipo de micromacla en la fase de Laves C15 es  $\Sigma 3\{1\ 1\ 1\}_1/\{1\ 1\ 1\}_2$ <sup>u</sup>, con ejes de zona para cada grano  $\Sigma 3\langle 1\ 1\ 0 \rangle/70.53^\circ$ <sup>v</sup> ya que es el que presenta una coherencia total y, por lo tanto, una energía mínima, hecho que no sucede con las otras posibles intercaras de esta estructura:  $\{1\ 1\ 2\}_1/\{1\ 1\ 2\}_2$ ,  $\{0\ 0\ 1\}_1/\{2\ 2\ 1\}_2$  y  $\{1\ 1\ 1\}_1/\{1\ 1\ 5\}_2$ .<sup>56</sup> En las fases

---

<sup>p</sup> Se entiende por polimorfismo a la propiedad que poseen ciertos compuestos de cristalizar según fases o estructuras diferentes.

<sup>q</sup> *Stacking Fault*.

<sup>r</sup> Carencia de una capa atómica.

<sup>s</sup> *Microtwinning*.

<sup>t</sup> En las maclas se aprecia un cambio en la secuencia de apilamiento de los planos cristalinos de la estructura.

<sup>u</sup> Con esta notación se indica que las posibilidades (3) que tienen de acoplar cada uno de los diferentes planos de la familia {1 1 1} de la interfase de un determinado cristal (subíndice 1), con los planos de la misma familia {1 1 1} de otro cristal al otro lado de la interfase (subíndice 2).

<sup>v</sup> Según esta notación se indica que los ejes de zona de los cristales adyacentes a la interfase son de la familia  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  y entre ellos existe un ángulo de  $70.53^\circ$ .

hexagonales no puede aparecer este tipo de defecto ya que, por su falta de simetría, no existen otras direcciones equivalentes a la del plano basal ([0 0 0 1]).

### 1.3 EL COMPUESTO INTERMETÁLICO $\text{ZrCr}_2$ : OBJETIVO DE LA TESIS DOCTORAL

#### 1.3.1 PROPIEDADES Y ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA

El compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$  es un compuesto perteneciente al grupo de las fases de Laves, concretamente, al de los dicromuros  $\text{Cr}_2\text{X}$ , siendo X un metal de transición del grupo IV (Ti, Zr, Hf) o del grupo V (Nb, Ta).

El compuesto presenta una baja densidad relativa ( $\rho \approx 6.93 \text{ gr/cm}^3$ ), gran dureza, alta resistencia a la oxidación, y, al igual que los otros compuestos del grupo, incorpora un elemento refractario, el Zr ( $T_{\text{fusión}} \approx 1946 \text{ K}$ ). Por ello, el  $\text{ZrCr}_2$  se presenta como un material a tener en cuenta en aplicaciones estructurales a alta temperatura.<sup>57,58</sup> Por otro lado, así como la mayoría de los compuestos intermetálicos, exhibe fragilidad a temperatura ambiente, lo que restringe de forma notable sus aplicaciones.<sup>59, 60</sup>

El  $\text{ZrCr}_2$  manifiesta interesantes propiedades físicas que hacen de él un serio candidato para ser utilizado en aplicaciones de tipo funcional, particularmente, en el campo del almacenamiento energético.<sup>61,62,63,64</sup> Los compuestos  $\text{ZrM}_2$ , con  $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$  o  $\text{Mn}$ , presentan estructuras con multitud de intersticios (por ejemplo, en la fase de Laves C15 existen 136 huecos tetraédricos por celda unidad), que, por sus características de tipo geométrico y electrónico llegan a albergar una considerable cantidad de  $\text{H}^{65,66,w}$ . Todo esto hace que estos compuestos estén siendo investigados actualmente en aplicaciones relacionadas con la energía como acumuladores de  $\text{H}_2$ . Dentro de este campo, es también destacable, la posible utilización del  $\text{ZrCr}_2$  como aditivo en conglomerados basados en Mg, ya que en este elemento, mejora notablemente las propiedades cinéticas en los procesos de absorción y desorción del H.<sup>67</sup>

El compuesto  $\text{ZrCr}_2$ , al igual que los otros dicromuros, exhibe polimorfismo según las tres variedades de Laves: C14 ( $\gamma\text{ZrCr}_2$ ), C36 ( $\beta\text{ZrCr}_2$ ) y C15 ( $\alpha\text{ZrCr}_2$ ). Estas tres fases aparecen como consecuencia de las reacciones congruentes:  $\text{L} \leftrightarrow \gamma\text{ZrCr}_2$ ;  $\gamma\text{ZrCr}_2 \leftrightarrow \beta\text{ZrCr}_2$  y  $\beta\text{ZrCr}_2 \leftrightarrow \alpha\text{ZrCr}_2$ , para valores de composición entorno al estequiométrico.<sup>68</sup> Las fases hexagonales C14 y C36 son estables a alta y media temperatura, respectivamente, y la cúbica C15 a bajas temperaturas.<sup>69,70,71</sup> Las características estructurales de estas tres fases son las ya

---

<sup>w</sup> Como se verá posteriormente (Capítulo 5), el  $\text{ZrCr}_2$  tiene una capacidad teórica de almacenamiento del orden de 6 átomos de H por fórmula unidad y una capacidad real en torno a 3 átomos de H por fórmula unidad.

señaladas en el Anexo 1 (los parámetros de red indicados en este anexo se han obtenido de las referencias [72] ,[73] y [74]).

### 1.3.2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

A pesar de que el interés científico por las aleaciones intermetálicas con fases de Laves ha ido aumentando continuamente, y prueba de ello es el notable incremento de compuestos con aplicaciones en el campo funcional y estructural, a día de hoy quedan sin resolver muchas incógnitas sobre estos compuestos, principalmente, las que surgen tras el estudio de sus propiedades físicas y microestructura (polimorfismo). Con este trabajo doctoral pensamos que un conocimiento microestructural más amplio sobre un compuesto que represente a este tipo de materiales, como es el  $\text{ZrCr}_2$ , despejará algunas de las dudas e incógnitas hasta ahora suscitadas.

A continuación se exponen los principales aspectos que nos han llevado a plantear este trabajo.

#### *Diagrama de fases y síntesis de fases puras de Laves en el compuesto $\text{ZrCr}_2$*

Como se explicará en detalle en el Capítulo 3 de esta Tesis doctoral, desde mediados del siglo pasado hasta, prácticamente, principios de éste, han ido apareciendo una serie de discrepancias y controversias en las diferentes investigaciones llevadas a cabo sobre el sistema binario  $\text{Zr-Cr}$ , y muy especialmente, en lo que respecta a la estructura cristalográfica y la estabilidad de las tres variedades de Laves que exhibe el compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$ .

Ya se comentó anteriormente que las muestras de  $\text{ZrCr}_2$  al ser aleadas en horno de arco presentan polimorfismo a temperatura ambiente. El polimorfismo supone una dificultad a la hora de estudiar las propiedades físicas y microestructurales en este tipo de materiales. En la literatura, en gran número de trabajos sobre este compuesto, generalmente se hace referencia a muestras en las que coexisten las tres fases de Laves, y sólo en contadas ocasiones se hace referencia a muestras que poseen una única fase de Laves o con una proporción de fases bien definida.

Por todo ello, los dos primeros objetivos de este trabajo serán: intentar esclarecer algunas de las controversias suscitadas en la literatura sobre el diagrama de fases y el compuesto  $\text{ZrCr}_2$ , y establecer métodos de síntesis para obtener fases de Laves lo más puras posibles.

### *Mecanismos de transformación polimórfica en las fases de Laves*

A lo largo del Capítulo 4 se verá que los procesos de transformación entre las fases de Laves en compuestos que presentan polimorfismo se rigen por mecanismos que a día de hoy no son del todo comprendidos. Por un lado hay autores que se apoyan en modelos geométricos que explicarían estas transformaciones<sup>21,22</sup> y, por otro, hay autores que argumentan motivos de índole difusiva o energética en los citados procesos de transformación.<sup>75,76</sup> Con todo, a día de hoy no existe una explicación satisfactoria en cuanto a la cinética de dichas transformaciones y por lo tanto a la presencia del polimorfismo. La microestructura y defectos asociados a las fases de Laves como son las dislocaciones, defectos de apilamiento, etc., juegan un importante papel en los mecanismos de transformación entre dichas fases. Así, el tercer objetivo de esta Tesis será analizar y estudiar la microestructura del compuesto  $\text{ZrCr}_2$ . Dentro de este estudio se tendrá muy en cuenta la presencia y formación de óxidos en el compuesto y sus efectos sobre las transformaciones de fase.

Una de las técnicas más potentes de caracterización para el análisis microestructural utilizada en este trabajo doctoral ha sido la microscopía electrónica de transmisión.<sup>x</sup> Esta técnica permite observar y distinguir las diferentes fases de Laves así como sus defectos asociados; sin embargo, la fragilidad del  $\text{ZrCr}_2$  dificulta enormemente la preparación de probetas para este tipo de análisis, lo que supone un serio problema (gran número de probetas no llegan a ser caracterizadas porque se destruyen durante el proceso de preparación). Y es por ello, por lo que en este trabajo doctoral ha sido considerado como cuarto objetivo de este trabajo mejorar el proceso de preparación de probetas para esta técnica microscópica, proponiendo un eficaz método alternativo.

### *Estabilidad de los hidruros basados en fases de Laves cúbica y hexagonales*

Actualmente existen muy pocos trabajos en los que, desde un punto de vista básico, se haya intentado relacionar los efectos estructurales debidos al polimorfismo que presenta este compuesto, con las propiedades de acumulación y estabilidad termodinámica de sus hidruros. Por ello, se ha considerado como quinto y último objetivo de esta Tesis, llevar a cabo un estudio sobre la capacidad de acumulación de  $\text{H}_2$  y sobre el comportamiento termodinámico de los hidruros  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  en muestras con fases de Laves bien

---

<sup>x</sup> Con otras técnicas como son la microscopía óptica y electrónica de barrido resulta imposible distinguir cada una de las tres fases de Laves en las muestras, y en el análisis mediante difracción de rayos X surgen dificultades generadas por la yuxtaposición de los picos de Bragg más relevantes de las tres fases de Laves.

definidas, mediante el cual se puedan relacionar las propiedades anteriormente citadas con las diferentes estructuras de Laves.

### **1.3.3 ESTRUCTURA DEL TRABAJO**

Además de este capítulo introductorio, en este trabajo se han desarrollado cuatro capítulos más, por lo que el trabajo cuenta con un total de cinco. A continuación se exponen, a modo general, los contenidos de cada uno de estos cuatro capítulos.

#### ***Capítulo 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES***

Aquí se expondrán tanto las técnicas como los métodos de preparación y caracterización utilizados en este trabajo doctoral. Así mismo, se considerarán las dificultades surgidas al aplicar dichos métodos y técnicas, así como las mejoras adoptadas para superarlas.

Por su carácter horizontal, ya que afecta a los restantes, este capítulo es fundamental a la hora de entender y discutir los resultados experimentales obtenidos durante el trabajo.

#### ***Capítulo 3: ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA BINARIO Zr-Cr***

En él se analizarán las microestructuras de las aleaciones que, clasificadas atendiendo a su composición nominal, representen las diferentes zonas del diagrama de fases. En este capítulo se intentará esclarecer algunas de las controversias que, a día de hoy sigue suscitando este diagrama binario, como es el caso de la composición de las mezclas eutécticas, los rangos de existencia del compuesto intermetálico  $ZrCr_2$ , las microestructuras formadas dentro de ese rango, defectos, etc.

El citado estudio tiene un carácter general, por lo que, concretamente, la zona correspondiente al rango de solubilidad del compuesto  $ZrCr_2$ , será analizada con mayor profundidad en el Capítulo 4.

#### ***Capítulo 4: EL COMPUESTO INTERMETÁLICO $ZrCr_2$ : SÍNTESIS, MICROESTRUCTURA Y DEFECTOS***

Es el capítulo más extenso e importante de esta Tesis Doctoral. En él, se abordará y analizará la problemática en lo relativo a la síntesis, estabilidad y polimorfismo en el compuesto  $ZrCr_2$ . Por su dimensión se estructurará en varios y amplios apartados, de los que caben destacar: uno referido al estudio microestructural del compuesto (tamaño de grano y microtensión) mediante

técnicas basadas en el análisis del perfil de difracción, como son los métodos de Williamson-Hall y Warren-Averbach; y otro, sobre análisis estructural de las fases de Laves y defectos asociados, mediante microscopía electrónica de transmisión.

***Capítulo 5: CAPACIDAD DE ABSORCIÓN Y ESTABILIDAD TERMODINÁMICA DE HIDRUROS  $ZrCr_2H_x$  BASADOS EN FASES DE LAVES***

Este capítulo tiene una orientación más aplicada que los anteriores ya que trata sobre las propiedades de acumulación y termodinámicas del hidruro  $ZrCr_2H_x$ . El capítulo se desarrolla bajo dos ideas principales: una dirigida a analizar la capacidad de acumulación de H del  $ZrCr_2$ , en función de la estructura de Laves, hexagonal o cúbica que posea el compuesto; y la otra, dirigida al análisis de la estabilidad de los hidruros  $ZrCr_2H_x$  basados en dichas fases.



## 1.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> Villars, P., Calvert, L. D., Pearson' Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, (1991), Materials Park, OH: ASM.
- <sup>2</sup> Fox, A. G., Tabbernor, M. A., Acta Metall., 39, (1991), 669-678.
- <sup>3</sup> Watson, R. E., Bennet, L. H., Scr. Metall., 19, (1985), 535-538.
- <sup>4</sup> Wernick, J. H., in: *Intermetallic Compounds*: Westbrook, J. H. (Ed.), (1967), New York: Wiley, pp. 197-216.
- <sup>5</sup> Wright, C. R. A., Thompson, C., and Leon, J. T. Proc. R. Soc., 49, (1981), 174.
- <sup>6</sup> Heycock, C. T., and Neville, F. H. Metallographist, 5, (1902), 41.
- <sup>7</sup> Kurnakov, N. S., Z. Anorg. Chem., 23, (1900), 439-462.
- <sup>8</sup> Tamman, G., Z. Anorg. Chem., 37, (1903), 303-313.
- <sup>9</sup> Gerhard Sauthoff, *Intermetallics*, VCH. Verlagsgesellschaft mbH, (1995), Weinheim (Germany).
- <sup>10</sup> Goldsmith, J. R., Am. Mineralogist, 55, (1970), 541.
- <sup>11</sup> Livingston, J. D., Phys Status Solidi, (a), 143, (1992), 415-423.
- <sup>12</sup> Schlapbach, L., Züttel, A., Nature 414, (2001), 353.
- <sup>13</sup> Shu, K., Zhang, S., Lei, Y., Lu, G., Wang, Q., J. Alloys Compd., 349, (2003), 327.
- <sup>14</sup> Okada, M., Kuriwa, T., Kamegawa, A., Takamura, H., Mater Sci Engng A, 329-331, (2002), 305.
- <sup>15</sup> Liu, B. H., Li, Z. P., Kitani, R., Suda, S., J. Alloys Compd, 330-332, (2002), 825.
- <sup>16</sup> Yang, K., Chen, D., Chen, L., Xiao Guo, Z., J. Alloys Compd, 333, (2002), 184.
- <sup>17</sup> Frank, F.C., Kasper, J.S., Acta Crystallogr. 12(7) (1959) 483-499.
- <sup>18</sup> Friauf, J. B., Journal of the American Chemical Society, 49, (1927), 3107.

- 
- <sup>19</sup> Tarschisch, L., *et al.*, Physikalische Zeitschrift Der Sowjetunion, 5, (1934), 503.
- <sup>20</sup> Laves, F., *et al.*, Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik, 14, (1935), 645.
- <sup>21</sup> Hazzledine, P. M., in Yoo, M.H., Wuttig, M., editors. Twinning in Advanced Materials. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, (1994), 403.
- <sup>22</sup> Kumar, K. S., Hazzledine, P. M., Intermetallics, 12, (2004), 763-770.
- <sup>23</sup> Hazzledine, P. M., and Pirouz, P., Scripta Metallurgica et Materialia, 28, (1993), 1277-1282.
- <sup>24</sup> Robinson, P. M., Bever, M. B., in: Westbrook J. H. editor, Intermetallic Compounds, John Wiley & Sons, (1967), 38.
- <sup>25</sup> Massalski, T. B., Murray, J. L., Bennett, L. H., Baker, H., in: Binary Alloy Phase Diagrams: Massalski, T. B., Murray, J. L., Bennett, L. H., Baker, H. (Eds.), Materials Park, (1990), OH: ASM.
- <sup>26</sup> Leitner, G., Wiss. Z., Tech. Univ. Dresden, 20, (1971), 391 -394.
- <sup>27</sup> Leitner, G., Dr. rer. nat. Thesis, Technische Universität Dresden, (1971), 1 -221.
- <sup>28</sup> Leitner, G., Schulze, G. E. R., Krist. Tech., 6, (1971), 449 - 463.
- <sup>29</sup> Ohta, Y., Pettifor, D. G., J. Phys.: Condens.Matter, 2, (1990), 8189-8194.
- <sup>30</sup> Thoma, D. J., Perepepko, J. H., J. Alloys Compd., 224, (1995), 330-341.
- <sup>31</sup> Zhu, J. H., Liaw, P. K., Liu, C. T., Materials Science and Engineering, A239-240, (1997), 260-264.
- <sup>32</sup> Stein, F., Palm, M., Sauthoff, G., Intermetallics, 12, (2004), 713-720.
- <sup>33</sup> Stein, F., Palm, M., Sauthoff, G., Intermetallics, 13, (2005), 1056-1074.
- <sup>34</sup> Laves, F., Theory of Alloy Phases, ASM, Cleveland, OH, (1956), p.123.

- 
- <sup>35</sup> Schulze, G.E.R., Z. Elektrochem., 45, (1939), 849.
- <sup>36</sup> Zhu, J. H., Liu, C. T., Pike, L. M., Liaw, P. K., Intermetallics, 10, (2002), 579-595.
- <sup>37</sup> Dwight A. E., Trans ASM, 53, (1961), 479.
- <sup>38</sup> Edwards A. R., Metall Trans. 3, (1972), 1365.
- <sup>39</sup> Hafner, J, in: The Structure of Binary Compounds: de Boer, F. R., Pettifor, D. G. (Eds.), Amsterdam: North-Holland, (1989), 147-286.
- <sup>40</sup> Zhu, J. H., Liaw, P. K., and C. T. Liaw, ELECTRON CONCENTRATION AND PHASE STABILITY IN NbCr<sub>2</sub> BASED LAVES PHASE ALLOYS., ORNL/Sub/ 93-SP173/02.
- <sup>41</sup> Ohta, Y., Pettifor, D. G., J. Phys. Condens. Matter., 2, (1990), 8189.
- <sup>42</sup> Villars, P., Cenzual, K., Daams, J., Chen, Y., Iwata, S., Journal of Alloys and Compounds, 367, (2004), 167-175.
- <sup>43</sup> Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J., editors, Materials Science and Technology, vol. 5, New York (EEUU), (1991).
- <sup>44</sup> Hazzledine, P. M., TWINNING BY SYNCHROSHEAR IN THE CUBIC LAVES PHASE, Twinning in Advanced Materials, Edited by M. H. Yoo and M. Wuttig, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994.
- <sup>45</sup> Ramsdell L. S., Am. Mineral, 32, (1947), 64.
- <sup>46</sup> Chisholm, M. F., Kumar, S., Hazzledine, P., Science, 307, (2005).
- <sup>47</sup> Zhu, J. H., Pike, L. M., Liu, C. T., Liaw, P. K., Acta matter, vol 47, 7, (1999), 579-595.
- <sup>48</sup> Zhu, J. H., Pike, L. M., Liu, C. T., Liaw, P. K., Acta matter, vol 39, 7, (1998), 833-838.

- 
- <sup>49</sup> Nakagawa, Y., Ohta, T., Kaneno, Y., Inoue, H., Takasugi, T., *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35A, (2004), 3469-3476.
- <sup>50</sup> Krcmar, M., Fu, C. L., *Physical Review B*, 68, (2003), 134110.
- <sup>51</sup> Hirth, J. P., Lothe, J., *Theory of Dislocations*, (McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering), Ed. McGraw-Hill, (1968), New York.
- <sup>52</sup> Veyssi re, P., Douin, J., in: *Intermetallic Compounds*: J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Ed.). New York: Wiley, (1995), 519-558.
- <sup>53</sup> Chisholm, M. F., Kumar, S. K., Hazzledine, P. M., *Science*, 307, (2005), 701-703.
- <sup>54</sup> Kumar, K.S., Pang, L., Liu, C. T., Horton, J., *Acta Mater.* 48, (2000) 911-923.
- <sup>55</sup> Yoshiato Kimura, David E. Luzzi, David P. Pope. *Materials Science and Engineering A* 329-331 (2002) 241-248.
- <sup>56</sup> Pope, D. P., and Chu, F., *Philosophical Magazine A*, , vol. 69, 3, (1994), 409-420.
- <sup>57</sup> Liu, C. T., Zhu, J. H., Brady, M. P., McKamey, C. G., Pike, L. M., *Intermetallics*, 8, (2000), 2003-2018.
- <sup>58</sup> Ohta, T., Nakagawa, Y., Kaneno, Y., Inoue, H., Takasugi, T., Kim W.-Y, *Journal of Materials Science*, 38, (2003), 657-665.
- <sup>59</sup> Chu, F., Thoma, D. J., Kotula, P. G., Gerstl, S., Mitchell, T. E. Anderson, I. M., and Bentley, J., *Acta mater.*, 46, (1998), 1759.
- <sup>60</sup> Chu, F., Thoma, D. J., Kotula, P. G., Gerstl, S., Mitchell, T. E. Anderson, I. M., and Bentley, J., *Phil. Mag. A*, 77, (1998), 941.
- <sup>61</sup> Ivey, D. G., and Northwood, D. O., *J. Mater. Sci.*, 18, (1983), (321).
- <sup>62</sup> Hong, S., and Fu, C. L., *Phys. Rev. B*, 66, (2002), 094109.
- <sup>63</sup> Joubert, J. M., Latroche, M. P., PercheronGuegan, A., *Journal of Alloys and Compounds*, 240, 1-2, (1996), 219-228.

- 
- <sup>64</sup> Sun, D. L., Joubert, J. M., Latroche, M. et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 240, 2, (1996), 193-197.
- <sup>65</sup> Pebler, A., and Gulbransen, E. A., *Trans. Metal. Soc., AIME* 239, (1967), 1593.
- <sup>66</sup> Shaltiel, D., Jacob, J., and Davidod, D., *J. Less-Common Met.*, 53, (1977), 117.
- <sup>67</sup> Fernandez, J.F., Bodega J., Sánchez C., *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 343-347.
- <sup>68</sup> Okamoto, H., *Phase Diagrams for Binary Alloys*, Ed. ASM International, (2000), EEUU.
- <sup>69</sup> D. Arias and J. P. Abriata; *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7(3), Jun 1986.
- <sup>70</sup> H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, 14 (6), 768 (1993).
- <sup>71</sup> Zeng, K., Härmäläinen, M., Luoma, R A Thermodynamic Assessment of the Cr-Zr System. *Zeitschrift für Metallkunde* 84, (1993) 23-28.
- <sup>72</sup> Pet'kov, V. V., Prima, S. B., L. A. Tret'yachenko, and. Kocherzhinskii, Yu. A. *Metallofiz*, 46, (1973), 80-84.
- <sup>73</sup> Suprunenko, P. A., Markiv, V. Ya., and Tavetkova, T. M., *Russian Metallurgy*, 1, (1984), 207-210.
- <sup>74</sup> Markiv, V. Ya., and Burnashova, V. V., *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 9, (1970), 998-1002.
- <sup>75</sup> Kanazawa, S., Kaneno, Y., Inoue, H., Kim, W.- Y., Takasugi, T., *Intermetallics*, 10, (2002), 783-792.
- <sup>76</sup> Sun, J., and Jiang B., *Phil. Mag.* 84, (2004), 3133.

## **CAPÍTULO 2**

# **TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

## **ESTRUCTURA DEL CAPÍTULO**

### **2.1 INTRODUCCIÓN**

### **2.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN**

#### **2.2.1 ALEACIONES Zr-Cr**

##### **2.2.1.1 HORNO DE ARCO**

##### **2.2.1.2 HOMOGENIZACIÓN**

##### **2.2.1.3 MOLIENDA MECÁNICA**

#### **2.2.2 PREPARACIÓN DE HIDRUROS $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$**

##### **2.2.2.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL**

##### **2.2.2.2 EL SISTEMA DE REACCIÓN SÓLIDO-GAS**

##### **2.2.2.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONCENTRACIÓN DE H EN UN METAL. FORMACIÓN DE HIDRUROS $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$ . CARACTERÍSTICAS PRESIÓN-CONCENTRACIÓN- TEMPERATURA (PCT)**

##### **2.2.2.4 FUENTES DE ERROR**

### **2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

#### **2.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA**

#### **2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

#### **2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DISPERSADOS**

#### **2.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

#### **2.3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

2.4 SOPORTES INFORMÁTICOS

2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



## 2.1 INTRODUCCIÓN

Con este capítulo se pretende describir, a modo general, los métodos de preparación y caracterización utilizados sobre las distintas muestras objeto de estudio en esta Tesis. El capítulo se dividirá en dos secciones independientes, una de ellas dedicada a la preparación de muestras (Sección 2.2), la otra, a las técnicas de análisis y caracterización de la mismas (Sección 2.3). A su vez, la Sección 2.2 se ha dividido en dos partes: una que trata sobre la aleación de muestras de Zr-Cr y tratamientos posteriores, como son el recocido y molienda mecánica (Sección 2.2.1), y la otra, dedicada exclusivamente al proceso de formación de hidruros  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  (Sección 2.2.2). La Sección 2.3 se ha estructurado según las diferentes técnicas empleadas en la caracterización de las aleaciones e hidruros. Por ello, esta sección se ha dividido en cinco subsecciones en las que, de forma independiente, se explican los fundamentos de dichas técnicas, el tipo de análisis en el que se aplican, y el proceso de la preparación de probetas.

Los procesos de preparación de muestras, como las técnicas de caracterización expuestos están ampliamente difundidos y desarrollados en la literatura, por lo tanto, nuestra única pretensión es dar a este tema un tratamiento descriptivo y no excesivamente profundo. Únicamente, indicar que, por el peso y repercusión que en esta Tesis representa, se ha hecho un mayor énfasis en la explicación de las Secciones 2.2.1.1 (ALEACIÓN EN HORNO DE ARCO) y 2.3.4 (MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN).

Cuando por su carácter específico sea requerido, algunos de los contenidos de este capítulo serán convenientemente ampliados en los capítulos siguientes.

## 2.2 MÉTODOS DE PREPARACIÓN

### 2.2.1 ALEACIONES Zr-Cr

#### 2.2.1.1 HORNO DE ARCO

##### *Descripción*

El horno de arco es un dispositivo para alear metales de forma sencilla, rápida y eficaz, lo que hace que su uso esté cada vez más extendido.

Los primeros hornos de arco datan del siglo XIX<sup>a</sup>, si bien, el primer horno comercial utilizado en la producción de acero, fue desarrollado por el francés Paul Héroult (1863-1914) para una planta industrial en Estados Unidos en 1907.

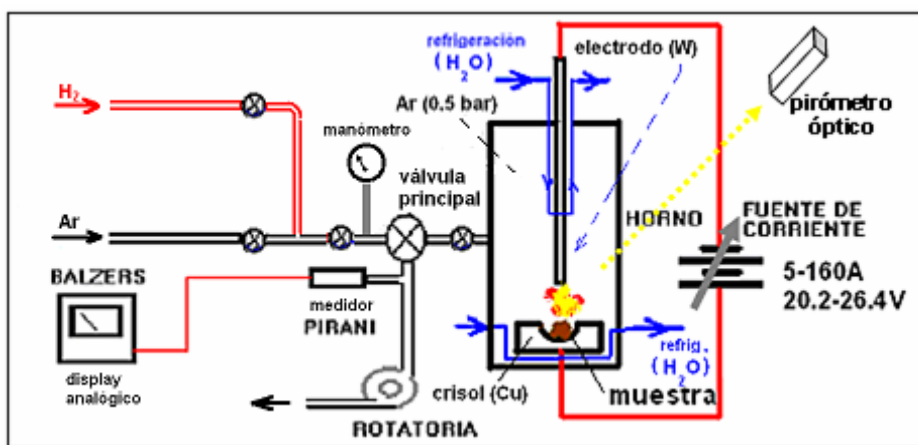
El funcionamiento de este horno se basa en la fusión de uno o varios metales mediante el calor generado por una descarga eléctrica controlada sobre ellos. Si bien todos los hornos de arco poseen el mismo principio de funcionamiento, según su utilización existen diversos modelos con diferentes disposiciones constructivas. A modo de ejemplo, basta con indicar que la capacidad de un horno (cantidad de material que puede alear en un solo proceso) puede variar desde algunos gramos (hornos de investigación) hasta la tonelada métrica, cuando es utilizado en la producción industrial de aceros<sup>1,2</sup>.

Dentro del campo de la investigación, y concretamente en el caso que nos ocupa (síntesis de aleaciones Zr-Cr), el horno de arco ofrece innumerables ventajas, entre las que caben destacar: sencillez (pocos elementos constitutivos, ausencia de electrónica, fácil manipulación, etc.); coste (muy barato si es comparado con otro tipo de hornos, como, por ejemplo, los de inducción); rapidez de funcionamiento (las muestras se alean en pocos minutos). Por el contrario, este tipo de hornos presenta ciertos inconvenientes como son: limitación de capacidad (las masas a fundir son del orden de gramos); la naturaleza de los metales a alear (los metales han de poseer similares puntos de fusión); dificultad en el control del proceso de aleación (el cebado y establecimiento del arco sobre la muestra se produce de una manera muy violenta, la temperatura en el material fundido es muy difícil de medir y controlar con precisión, etc.); la falta de homogeneidad que se genera en las muestras debido a los inevitables gradientes de temperatura a que están sometidas (en muchos casos, ni siquiera la inversión sistemática de posición de la muestra durante este proceso, soluciona el problema).

---

<sup>a</sup> Sir Humphry Davy realizó una primera demostración en 1810. Sir William Siemens patentó el horno de arco entre 1878 y 1879.

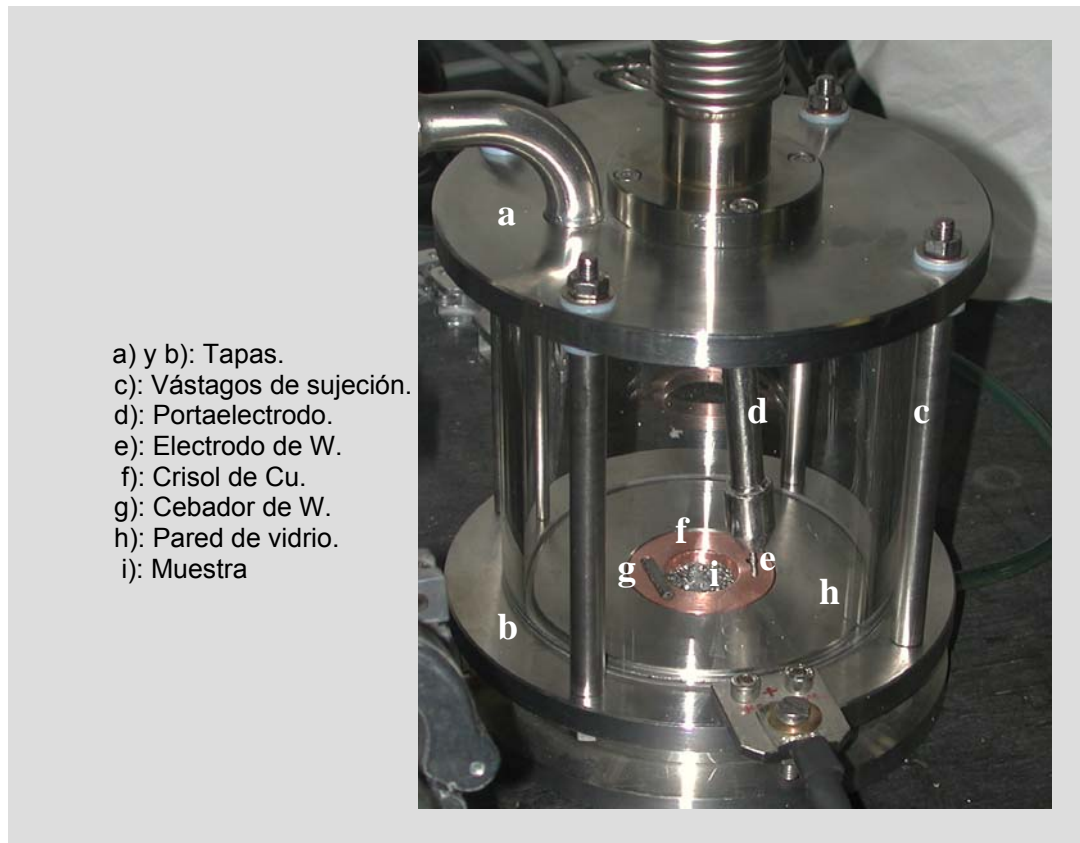
La Figura 2.1 representa de forma esquemática el sistema de aleación mediante horno de arco utilizado en la preparación de las muestras de esta Tesis (el horno ha sido construido en los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación Experimental (SEGAINVEX) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM)). Fundamentalmente, el horno se compone de tres partes o subsistemas: la cámara, en la cual se realiza la fusión de los metales y donde se encuentran el electrodo de wolframio y el crisol de cobre; el sistema de control de presión de la cámara, formado por una bomba rotatoria de extracción y un sistema de inyección de gas; y un sistema de control de la corriente de arco, compuesto de una fuente de corriente continua regulable y un pirómetro óptico para la medida de temperatura.



**Figura 2.1:** Esquema del horno de arco utilizado en esta Tesis.

La cámara tiene un volumen de  $\sim 1.5 \text{ dm}^3$  (Figura 2.2), está constituida por una pared cilíndrica de vidrio de 1 cm de espesor, y dos tapas de acero de elevado grosor que la hacen totalmente hermética. La tapa superior dispone de un sistema para la sujeción del portaelectrodo (soporte flexible de acero) que, a su vez, permite que dicho elemento pueda ser desplazado horizontalmente con el fin de controlar la posición del arco sobre la muestra. El portaelectrodo está refrigerado mediante un flujo continuo de agua. El electrodo propiamente dicho representa el cátodo en el sistema y consiste en una barrita (cilindro) de wolframio (W) de 30 mm de longitud (1.1 cm de longitud efectiva) y 2.4 mm de diámetro, en la que en uno de sus extremos presenta una terminación cónica (punta de control del arco). La tapa inferior dispone en su parte central de una hendidura cilíndrica donde se aloja el crisol de cobre, y, del mismo modo que el portaelectrodo, posee un conducto interno destinado a la circulación de líquido para su refrigeración. El crisol, que actúa como ánodo, tiene una capacidad aproximada de  $2 \text{ cm}^3$  y alberga, en uno de sus lados, una barra de W para facilitar el cebado del arco. Las dos tapas del horno disponen de juntas de

estanqueidad de goma que aseguran su sellado. El sistema de sujeción de las tapas consta de cuatro vástagos roscados y aislados eléctricamente de las mismas mediante pasadores dieléctricos.



**Figura 2.2:** Cámara de fusión.

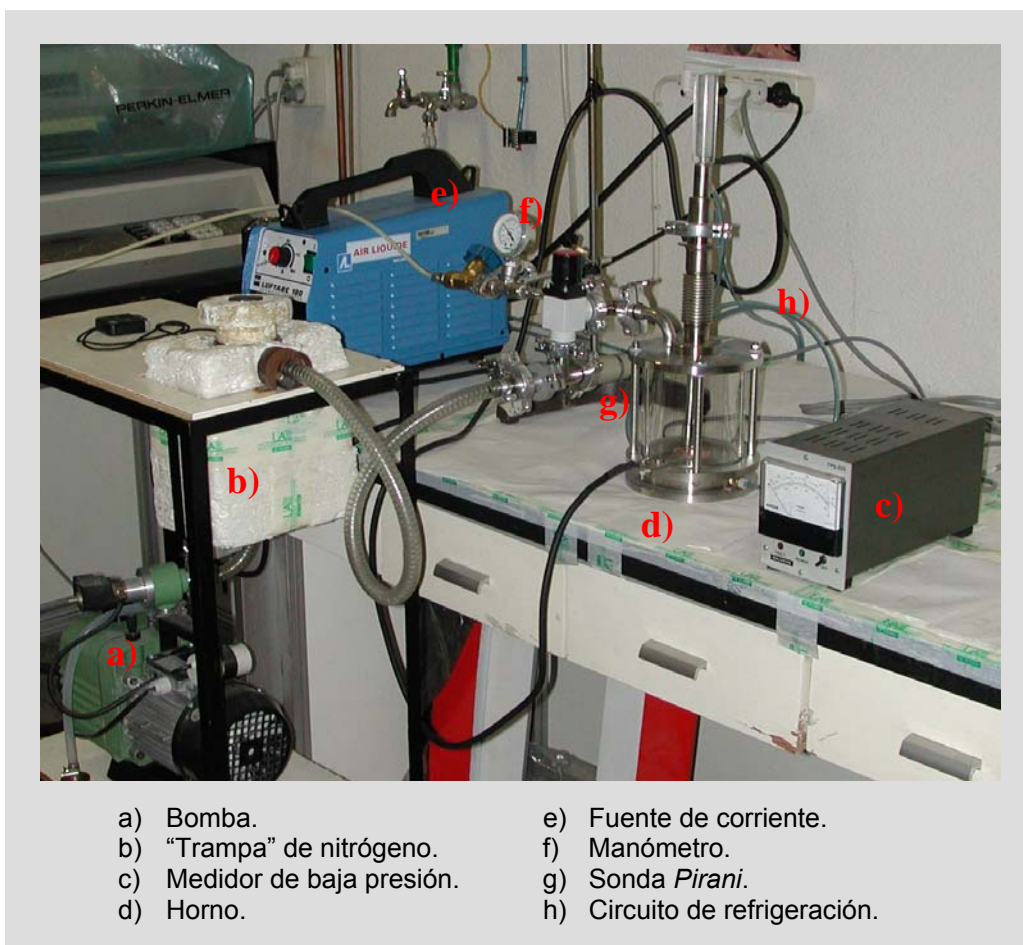
El sistema de vacío está formado por los elementos que a continuación se detallan: una bomba de vacío tipo rotatoria con la que se realiza la extracción de gas de la cámara<sup>b</sup>; un medidor de baja presión<sup>c</sup>; una “trampa” de nitrógeno líquido, cuya misión es evitar la contaminación del vapor del aceite procedente de la bomba en el interior de la cámara; dos tomas independientes de suministro de gas Ar o H<sub>2</sub>; un manómetro para medir la presión de esos gases en la cámara; por último, un conjunto de válvulas y conductos que conforman el sistema dotándole de flexibilidad a la hora de su modificación. Con este conjunto se pueden alcanzar vacíos del orden de  $\sim 2 \cdot 10^{-1}$  Pa, y también permite crear atmósferas mixtas (Ar+H<sub>2</sub>) del orden de  $\sim 10^5$  Pa.

<sup>b</sup> La bomba de vacío TELSTAR, mod. 2G-6, tiene una capacidad de extracción de 6 m<sup>3</sup>/h, y se mueve impulsada por un motor monofásico asíncrono de 0.33 CV de corriente alterna a 220 V y 50 Hz de frecuencia.

<sup>c</sup> Medidor de presión PIRANI. BALZERS TPG035.

El sistema de control del arco eléctrico está formado por una fuente de corriente continua regulable<sup>d</sup> con capacidad de suministro de hasta 160 A, y un pirómetro óptico<sup>e</sup> destinado a medir la temperatura de la muestra. El control de la corriente del arco se realiza de forma manual (sin elementos de realimentación) actuando sobre el regulador de intensidad de la fuente hasta alcanzar la temperatura de aleación deseada.

La Figura 2.3 muestra la disposición del conjunto de elementos que conforman todo el sistema.



**Figura 2.3:** Sistema de vacío y control de temperatura.

### *Preparación del material*

Los materiales que se han utilizado en las aleaciones de esta Tesis doctoral fueron elegidos en base a un equilibrio entre precio y calidad. En la Tabla 2.1 se resumen sus características más destacables.

<sup>d</sup> Modelo LUFTARC 180.

<sup>e</sup> MINOLTA LAND CYCLOPS 152.

material	Pureza (% en peso)	observaciones
Circonio (Zr)	99.5	ALFA-AESAR Cilindros (L=3.175 mm; $\Phi$ =3.175mm)
Cromo (Cr)	99.2	ALFA-AESAR Piezas (L entre 2 y 8 mm)
Mischmetal (Mm) (Mm-Ni <sub>5</sub> )	-	Contiene además: La, Ce, Nd, Al, Mn y Co (~16% at. La y ~84% at. Ni)
Mischmetal (Ce-La)	-	ALFA-AESAR Contiene además: Nd, Pr. (~65% at. Ce y ~35% at. La)
Argón (Ar)	99.999 % at.	PRAXAIR
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	99.999 % at.	PRAXAIR

**Tabla 2.1:** Características de los materiales.

Antes de proceder a su aleación en el horno de arco, los elementos se pesaron en una balanza de precisión (resolución  $10^{-5}$  g)<sup>f</sup>. La masa resultante de las distintas aleaciones realizadas estuvo en torno a 5 g. En la medida de lo posible, con el objetivo de evitar evaporaciones indeseadas, los materiales se colocaron en el crisol según su temperatura de fusión, situando los de mayor temperatura sobre los de menor temperatura.

En todo momento se aseguró que el material estuviese situado a ~2 mm del extremo del electrodo, ya que en caso de no mantener esa distancia, dicho electrodo podría entrar en contacto con el fundido (si el electrodo se hubiese situado a una distancia mucho mayor resultaría difícil llevar a cabo la aleación debido a la desviación del arco eléctrico hacia zonas del crisol donde no existe material).

### *Modo de operación*

Colocado el material en el crisol y cerrado herméticamente el horno, se procede a la extracción del aire de la cámara mediante el accionamiento de la bomba rotatoria hasta alcanzar un vacío del orden de ~1 Pa. Mediante la válvula manual, se introduce Ar (o una mezcla de Ar+H<sub>2</sub>, según sea el caso) hasta una presión total del orden de  $\sim 5 \cdot 10^4$  Pa.<sup>g</sup> Este proceso de extracción e introducción del gas en la cámara, constituye la primera purga del sistema y se repetirá seis veces con el fin de asegurar un determinado nivel de pureza del gas utilizado como atmósfera en la aleación.

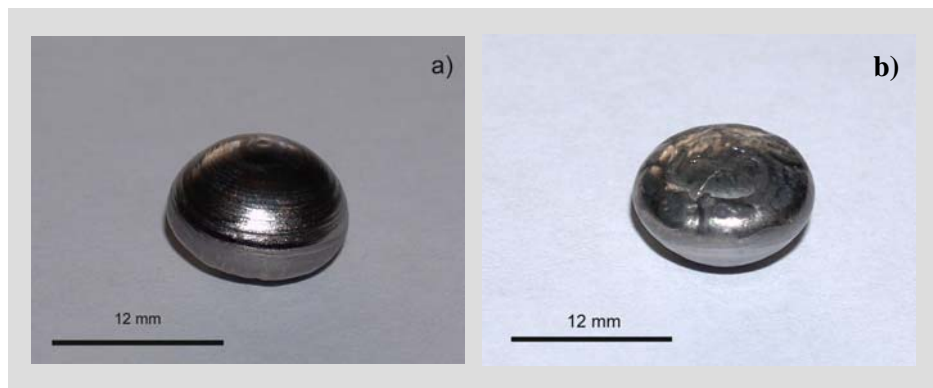
Finalizadas las purgas, y bajo una presión en torno a  $5 \cdot 10^4$  Pa, necesaria para facilitar el cebado y establecimiento del arco eléctrico sobre la muestra, se realizará la primera aleación sobre el material (previamente habrán sido puestos en funcionamiento los circuitos de refrigeración del electrodo y del

<sup>f</sup> Las pesadas se realizaron con una balanza OHAUS ANALYTICAL *plus*.

<sup>g</sup> El mayor número de muestras se aleó bajo atmósfera de Ar.

crisol), procediendo como a continuación se indica: se conecta a la red la fuente de alimentación y se establece una corriente de cebado sobre el material entre 20 A y 40 A hasta que todo el material se encuentre en estado incandescente; después, se eleva la corriente de la fuente hasta un valor que asegure la total fusión de los materiales de partida (en el caso de aleaciones de  $\text{ZrCr}_2$ , entre 60 y 80 A); durante un minuto, se distribuye el arco por todo el fundido con movimientos circulares regulares y, pasado ese tiempo, se decrementa paulatinamente la corriente de la fuente hasta alcanzar los 20 A, momento en el que se desconecta la red<sup>h</sup>. La muestra comienza a enfriarse rápidamente, a un ritmo medio de  $\sim -40$  K/s hasta perder la incandescencia y es entonces cuando se extrae el gas de la cámara, y con la ayuda del portaelectrodo, se procede a invertir la posición de la muestra, para introducir de nuevo el gas, dejando así preparado el material para la próxima aleación. Todo este proceso se repite seis veces con el fin de asegurar la homogeneidad en la aleación resultante.<sup>i</sup>

Finalizado el proceso (por comodidad, a partir de ahora se le denominará estándar), las muestras toman el aspecto de *botón* indicado en la Figura 2.4, presentando una textura lisa y brillante en la parte superior (sin contacto con el crisol de cobre), y rugosa y con menos brillo en la inferior (en contacto con el crisol).



**Figura 2.4:** Aspecto de una muestra de  $\text{ZrCr}_2$  tras ser aleada en el horno de arco mediante el método estándar: a) parte superior; b) parte inferior.

El control de la temperatura de la aleación se llevó a cabo mediante la variación manual de la corriente de la fuente, según los valores de la expresión:

$$T(K) = 6.45 \cdot (I - I_0) + 1449 \quad (2.1)$$

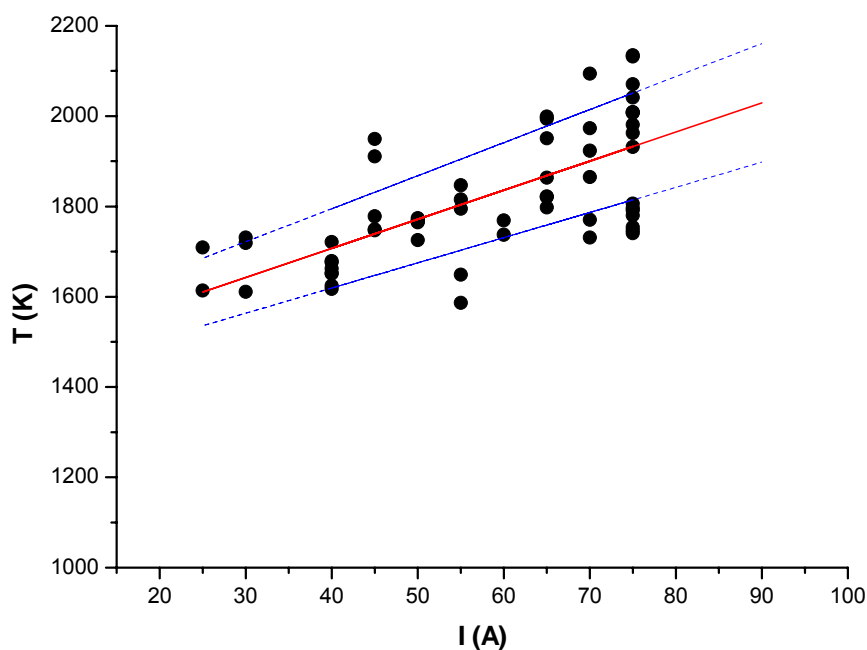
<sup>h</sup> Esto es necesario para evitar que un elevado ritmo de enfriamiento provoque la destrucción de la muestra.

<sup>i</sup> Con el fin de distinguir entre el “proceso de aleación” y las etapas de las que consta, a partir de ahora, a cada una de estas seis etapas se la denominará “hornada”.

, siempre que:

$$I \geq 25A = I_0$$

Los parámetros de esta ecuación se obtuvieron tras haber tomado un número significativo de medidas de temperatura y corriente. Las medidas se realizaron sobre muestras con una composición nominal de 33.3% at. Zr y 66.6% at. Cr, y bajo atmósfera de Ar. La Figura 2.5 muestra la representación gráfica de los valores de la temperatura entregados por el pirómetro en función de la intensidad de la fuente, para un valor de la emisividad del material de  $\varepsilon = 0.6$ .<sup>j</sup> En esta misma gráfica se ha trazado la recta de ajuste (mínimos cuadrados) en color rojo, junto a dos rectas de color azul que delimitan el rango de error del ajuste.



**Figura 2.5:** Relación entre la temperatura alcanzada en la muestra y corriente del arco eléctrico a la que es sometida.

Obtener el valor de la temperatura en el material fundido no resulta una tarea sencilla. Al situar el arco eléctrico sobre la muestra, la medida del pirómetro se encuentra afectada por la luz que emana dicho arco. Además, según transcurre el tiempo, el Cr evaporado durante el proceso de aleación se va depositando progresivamente sobre las paredes de la cámara de vidrio, lo

---

<sup>j</sup> La emisividad del  $\text{ZrCr}_2$  se estimó a partir del punto de fusión de este material indicado en el diagrama de fases.



que afecta de forma directa a la medida. Con el fin de minimizar estos dos inconvenientes, se cuidó de que el mayor número de medidas se realizaran, en lo posible, sobre una zona de la muestra no sometida directamente al haz de electrones del arco eléctrico; y también, que dichas medidas fuesen tomadas cuando todavía las paredes del horno se encontraban relativamente limpias de Cr. Aún con estas precauciones, hay que indicar que, considerando el punto de fusión del compuesto  $ZrCr_2$  del diagrama de fases Zr-Cr, los valores de temperatura a 65 A de la Figura 2.5 resultan algo menores que los reales.

Por último, es conveniente citar tres hechos que se producen invariablemente al alear muestras de  $ZrCr_2$ . El primero es que, a partir de la segunda aleación y siempre que se establece el arco sobre la muestra, se produce desprendimiento de material fuera del crisol; el segundo es que, durante el enfriamiento del fundido tras la tercera o cuarta hornada, debido a tensiones de origen térmico, el material se fragiliza y la muestra se parte en dos o tres pedazos, con desprendimiento fuera del crisol de pequeñas partículas de material; el tercer hecho es que siempre se produce evaporación de Cr durante el proceso de aleación, manifestándose mediante un progresivo ennegrecimiento de las paredes de la cámara. Los dos primeros se traducen en una pérdida de masa en las muestras del orden de 30 mg, sin embargo, esta pérdida no afecta a su composición ya que siempre se produce sobre material aleado. Respecto al último hecho, indicar que la masa de Cr evaporado es tan baja que sus efectos sobre la composición pueden considerarse despreciables.

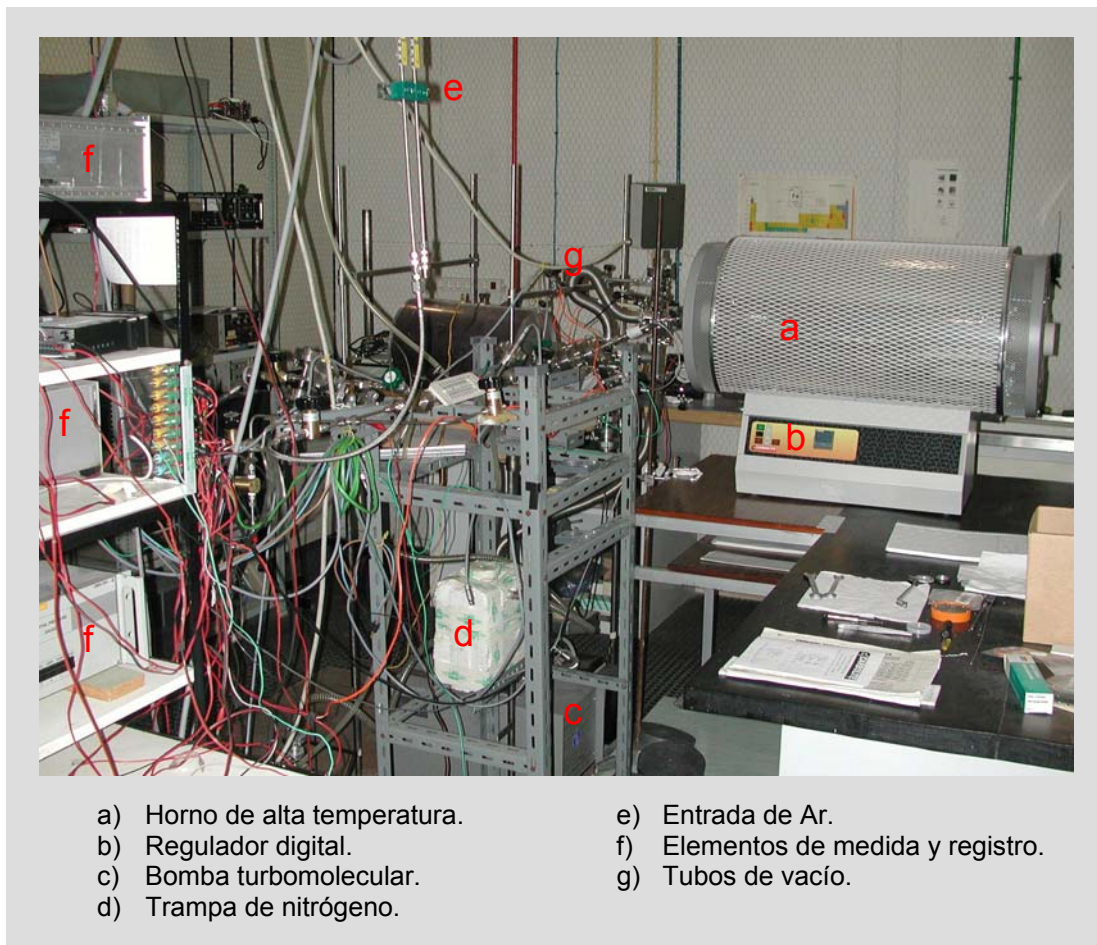
### 2.2.1.2 HOMOGENIZACIÓN

Se entiende como tratamiento de recocido de homogenización (a partir de ahora lo denominaremos de recocido u homogenización indistintamente) a un tipo de tratamiento térmico que consiste en la estabilización térmica del material durante un determinado tiempo. Dicha estabilización es necesaria para conseguir eliminar el mayor número posible de defectos (heterogeneidades de tipo químico, fronteras de grano, etc.), a la vez que posibilita que se produzcan y completen las transformaciones que conducen a estructuras más estables<sup>3</sup>.

Los tratamientos de recocido a que fueron sometidas las muestras objeto de estudio en esta Tesis tuvieron tres finalidades diferentes: por un lado, eliminar microsegregaciones (mediante difusión en estado sólido), defectos estructurales, heterogeneidades composicionales, etc., en las muestras obtenidas directamente del horno de arco; también, estabilizar la fase de Laves de baja temperatura C15 a partir de las fases C14 y C36 que habían quedado retenidas a temperatura ambiente en el material; por último, obtener información sobre temperatura y composición a las que se producen las transformaciones entre las fases de Laves anteriormente citadas.

### Descripción del sistema

El sistema utilizado para los tratamientos de recocido está compuesto de tres partes o subsistemas independientes: uno, de control térmico (horno de alta temperatura equipado con un regulador digital), otro de alto vacío (bombas, válvulas y conducciones), y, por último, un subsistema de medida (sensores, interface de adquisición de datos y computador). La Figura 2.6 muestra una imagen general del sistema de recocidos utilizado en nuestro laboratorio.



**Figura 2.6:** Sistema de tratamientos de homogenización.

El horno de alta temperatura tiene una capacidad de  $\sim 3.5 \text{ dm}^3$ , funciona en posición horizontal y alcanza una temperatura máxima del orden de 1700 K.<sup>k</sup> La medida y control de temperatura en su interior se realiza por medio de una sonda termopar y un regulador digital<sup>l</sup>.

<sup>k</sup> CARBOLITE. STF 15/75/450.

<sup>l</sup> EURO THERM 2416.

El sistema de vacío está formado por dos bombas extractoras, una de ellas rotatoria<sup>m</sup> ( $\sim 1$  Pa) que incorpora una trampa de nitrógeno, y otra turbomolecular<sup>n</sup> ( $\sim 10^{-4}$  Pa); una ampolla de cuarzo donde se sitúa el material a tratar; y un sistema de conducciones y válvulas de accionamiento manual para purgar el sistema con Ar y realizar los vacíos.

El sistema de medida está formado por sondas de baja presión PIRANI y PENNING, y un medidor BALZERS TPG 300. Las señales de presión son captadas y procesadas mediante un sistema de adquisición de datos (SAD) formado por una interface NATIONAL INSTRUMENTS, y un ordenador personal IBM con soporte informático específico que trabaja bajo entorno WINDOWS 98.

### *Modo de operación*

Los tratamientos de recocido se realizaron de forma sistemática completando dos etapas independientes: una, de limpieza y acondicionamiento del sistema (purgas); la otra, de tratamiento térmico propiamente dicho. A continuación se explican brevemente cada una de ellas.

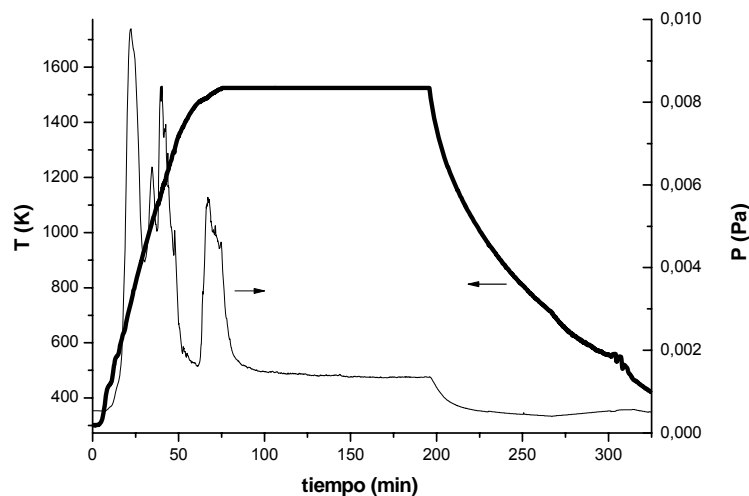
La etapa de acondicionamiento y limpieza del sistema consiste, principalmente, en la introducción del material en una ampolla de cuarzo y la realización de tres o cuatro purgas de todo el sistema con gas Ar. El material se introduce en la ampolla por medio de un portamuestras de cuarzo con el fin de evitar el contacto entre dicho material y la ampolla. Posteriormente, se realizan las purgas: se realiza vacío en el sistema hasta alcanzar una presión del orden de  $\sim 10^{-3}$  Pa; se introduce gas Ar a una presión de  $10^5$  Pa; por último, nuevo vacío hasta  $\sim 10^{-3}$  Pa.

Completada la etapa de limpieza del sistema se pasa a realizar el recocido propiamente dicho. En primer lugar, se establecen los parámetros de operación del horno, como son: el ritmo de calentamiento (generalmente, 20 K/min), la temperatura del tratamiento (según los casos entre 773 K y 1573 K), tiempo de recocido (con valores comprendidos entre 1 hora y 1 semana), y el ritmo de enfriamiento (la mayoría de las veces -20 K/min, o bien, enfriamiento libre a temperatura ambiente); en segundo lugar, se conecta el horno a la red y, previo vacío de  $10^{-3}$  Pa, se controla la evolución de la presión y temperatura en el interior de la ampolla. Los datos se registran durante todo el proceso para un mayor control del mismo.

---

<sup>m</sup> TORRICELLI. TELSTAR 2G-6.

<sup>n</sup> BALZERS. PFEIFFER TCP 121.



**Figura 2.7:** Registro de temperatura y presión en un proceso de recocido una muestra de  $\text{ZrCr}_2$  con las siguientes condiciones: ritmo calentamiento  $20 \text{ K/min}$ ;  $T=1573 \text{ K}$ ; tiempo=3h; enfriamiento libre.

La gráfica de la Figura 2.7 representa, a modo de ejemplo, la evolución de la temperatura y presión en la ampolla de cuarzo donde se ubican las muestras. Los parámetros de recocido se indican en el título de esa misma figura.

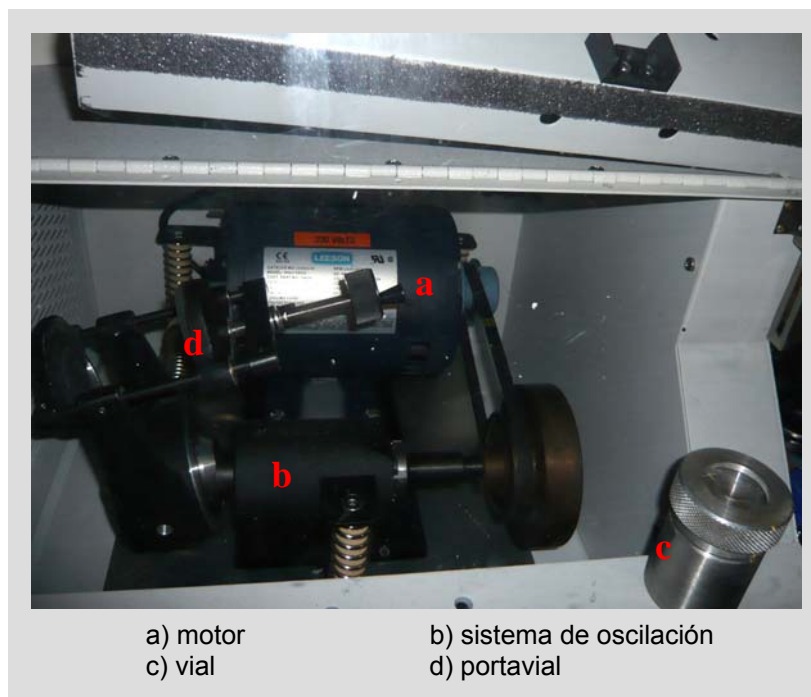
### 2.2.1.3 MOLIENDA MECÁNICA

La molienda mecánica es un procedimiento de preparación y de síntesis de materiales. Los comienzos de esta técnica se remontan a finales de la década de los noventa y fue desarrollada por John Benjamín y sus colaboradores en la *Internacional Nickel Company*. A modo de resumen puede decirse que consiste en someter a un determinado material al impacto de un conjunto de bolas o martillos, cuya energía cinética (debida al movimiento giratorio de la cámara donde se encuentran) se transforma sobre el material en energía mecánica (impacto entre las bolas y la muestra).<sup>4</sup> Los objetivos de esta técnica de preparación son múltiples: fractura y pulverización de materiales para el análisis, obtención de fases amorfas<sup>5</sup>, aleación de metales no miscibles<sup>o</sup>, formación de compuestos intermetálicos<sup>6</sup>, formación de conglomerados (*composites*), generación de defectos estructurales en cristales, obtención de fases

<sup>o</sup> Muchas veces, el proceso de molienda mecánica conlleva el de aleación mecánica y es por lo que muchos autores describen los procesos de forma conjunta MM/MA (*Mechanical Milling/Mechanical Alloying*).

metaestables, etc. El dispositivo utilizado en la molienda es el denominado molino de bolas.

El molino utilizado en los trabajos que se presentan en esta Tesis es el SPEX *CertiPrep 8000*. Es una máquina compacta de laboratorio que trabaja en el interior de una cámara de guantes bajo atmósfera de Ar, y que es capaz de pulverizar muestras del orden de 25 g de masa. Este molino está clasificado funcionalmente como de “alta energía”<sup>p</sup>, pudiendo alcanzar una frecuencia de sacudida de 1080 ciclos por minuto. La Figura 2.8 muestra una imagen de esta máquina en la que se indican sus elementos más significativos.



**Figura 2.8:** Molino de bolas SPEX 8000.

Las condiciones de molienda en las que se prepararon los materiales utilizados en esta Tesis fueron: relación entre las masas de las bolas y del material de ~10:1; masa de material ~2 g; masa de acero: 21 g (7 bolas de 3 g); con tiempos de molienda dependientes del experimento.

---

<sup>p</sup> También denominados *shaker mills*.

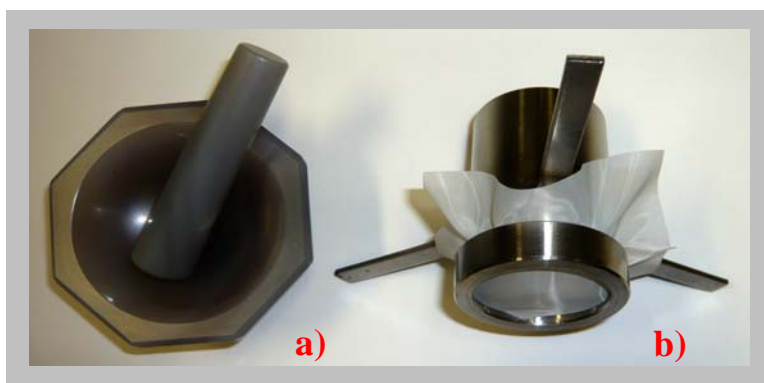
## 2.2.2 PREPARACIÓN DE HIDRUROS $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$

### 2.2.2.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL

Para la formación de hidruros  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  se siguieron los pasos o etapas que se indican a continuación.

#### *Molienda y tamizado*

La molienda de las muestras se realizó manualmente con la ayuda de un mortero de ágata; el material resultante se tamizó con el fin de obtener un tamaño de partícula menor de  $150\ \mu\text{m}$  (ver Figura 2.9). Este proceso hubo que llevarlo a cabo con la mayor rapidez posible para minimizar la pasivación de la superficie del material<sup>q</sup>.



**Figura 2.9:** a) Mortero de ágata; b) Tamiz.

Este primer paso en la preparación de muestras a hidrogenar es muy importante. En las reacciones sólido-gas, disponer de un material homogéneo en cuanto a tamaño de partícula, implica una mayor fiabilidad en los resultados, en concreto, en los que se puedan obtener de los análisis cinéticos.

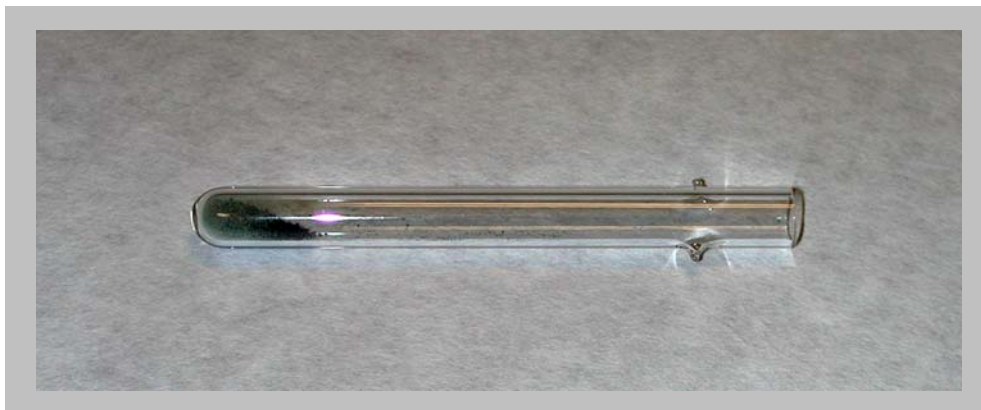
#### *Introducción del material en el reactor*

El material se introducirá en el reactor por medio de un portamuestras de cuarzo de 8 cm de largo y 0.6 cm de diámetro interior (Figura 2.10). Con el fin de evitar pérdidas, se situará lo más alejado posible del extremo abierto del

---

<sup>q</sup> Aunque el  $\text{ZrCr}_2$ , como otros muchos compuestos intermetálicos, es muy resistente a la oxidación, una pequeña capa de óxido superficial dificultará notablemente la formación del hidruro del compuesto.

portamuestras.<sup>†</sup> Con el material en el reactor, se procederá a cerrarlo y a extraer lo antes posible el aire almacenado en el sistema. Tras este último paso, la muestra queda preparada para la reacción sólido-gas.



**Figura 2.10:** Portamuestras y material a hidrogenar.

#### 2.2.2.2 EL SISTEMA DE REACCIÓN SÓLIDO-GAS

El sistema de reacción sólido-gas utilizado en esta Tesis doctoral para la preparación de hidruros  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  está formado, principalmente, por tres subsistemas diferentes: el reactor propiamente dicho, un sistema para la introducción y extracción de gas ( $\text{Ar}$  o  $\text{H}_2$ ) en el reactor, y un sistema de medida y registro de datos.

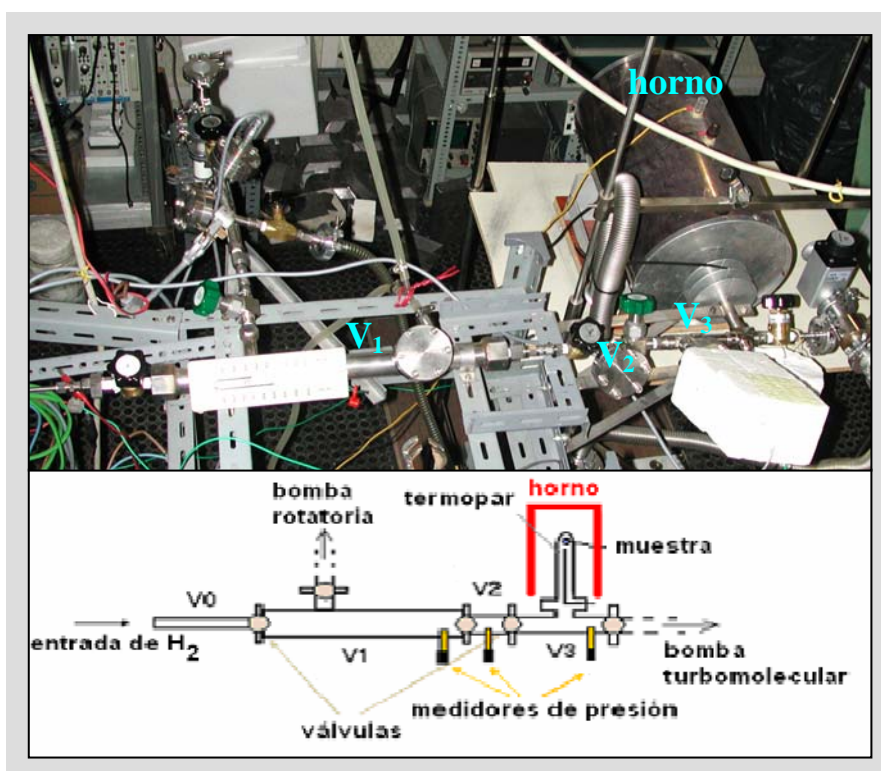
##### *El reactor sólido-gas*

El reactor sólido-gas es de los denominados tipo *Sieverts*. Estos reactores son los más utilizados cuando lo que se desea es determinar de forma precisa la concentración de hidrógeno en un material mediante técnicas volumétricas (variación de la presión de  $\text{H}_2$  en un volumen calibrado donde se encuentra el material).<sup>7</sup> La Figura 2.11 muestra una fotografía de este reactor, a la que, en su parte inferior, se le ha añadido un esquema descriptivo del mismo.

---

<sup>†</sup> Durante la introducción y extracción de  $\text{H}_2$  en el sistema pueden producirse pérdidas de pequeñas partículas de material a través de las bombas de vacío. Estas pérdidas afectarán directamente a los resultados que se obtengan de las medidas.





**Figura 2.11:** Reactor sólido-gas tipo *Sieverts* (Lab. 206 del Dpto. de Física de Materiales de la UAM).

Según el esquema de la Figura 2.11, el sistema dispone de tres volúmenes calibrados,  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$ , incluyendo este último, el volumen del recinto donde se encuentra la muestra a hidrogenar. Estos volúmenes están separados mediante válvulas de accionamiento manual y, a su vez, disponen de diferentes sondas de vacío<sup>s</sup>, presión<sup>t</sup> y temperatura<sup>u</sup>, para controlar la reacción sólido-gas. El portamuestras, que contiene el material a estudio, se ubica en una ampolla de cuarzo o una cámara de acero, según los valores de presión y temperatura requeridos en los experimentos. El control de temperatura en el portamuestras se lleva a cabo mediante un sistema analógico-digital, que incorpora un horno ( $\sim 1300$  K), una sonda termopar, un controlador digital, y un tiristor. El reactor permite trabajar con vacíos del orden de  $10^{-3}$  Pa, a la vez que permite presiones máximas de  $6.5 \cdot 10^6$  Pa.

<sup>s</sup> PIRANI y PENNING.

<sup>t</sup> Piezorresistivos y capacitivos.

<sup>u</sup> Termopares tipo K y R.



### *Sistema de introducción y extracción de gases*

El sistema de introducción y extracción de gases incorpora los siguientes elementos: dos botellas de gas (Ar y H<sub>2</sub>) a alta presión (ver características en la Tabla 2.1); un conjunto de conducciones de acero controladas mediante válvulas manuales; y dos bombas de vacío, una rotatoria y la otra turbomolecular (ver Sección 2.2.1.2).

### *Sistema de medida y registro de datos*

Este sistema incorpora los siguientes elementos: sondas transductoras de presión y temperatura, una tarjeta interface de adquisición de datos, un ordenador personal (PC) IBM y un soporte informático específico para medida y control.

#### 2.2.2.3 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONCENTRACIÓN DE H EN UN METAL. FORMACIÓN DE HIDRUROS ZrCr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>. CARACTERÍSTICAS PRESIÓN-CONCENTRACIÓN-TEMPERATURA (PCT).

La cantidad de hidrógeno almacenado en un metal después de la reacción sólido-gas<sup>v</sup>, se mide mediante la relación entre el número de moles (o átomos) de hidrógeno absorbido ( $n_H$ ) y el número de moles (o átomos) del metal que lo contiene ( $n_M$ ), es decir, por el valor de la concentración  $x = n_H/n_M$ .

El aparato o sistema experimental más utilizado en la aproximación volumétrica es el citado sistema Sieverts<sup>8,9</sup>, y, como ha sido comentado, ha sido el utilizado en la formación y estudio termodinámico de los hidruros ZrCr<sub>2</sub>H<sub>x</sub> en esta Tesis.

#### *Determinación experimental de la concentración (x) mediante el reactor Sieverts*

La determinación de la concentración de hidrógeno mediante el método Sieverts en un metal, según unas determinadas condiciones de presión y temperatura, se basa en la aplicación directa de la ley de los gases perfectos, una vez conocida la variación de presión del H<sub>2</sub> en un volumen constante, previamente calibrado (en nuestro caso ( $V_1+V_2+V_3$ ) o  $V_3$ ), donde se ubica el metal.

---

<sup>v</sup>  $M + \frac{1}{2} x H_2 \leftrightarrow MH_x$

Previo a la formación del hidruro, y con el fin de eliminar la capa pasivada en la muestra pulverizada de  $\text{ZrCr}_2$  se procede a su activación. Para este compuesto, la activación consiste en someter a la muestra a tres ciclos consecutivos de absorción-desorción de hidrógeno. La absorción de  $\text{H}_2$  se realiza en  $V_1+V_2+V_3$ , a 623 K y una presión inicial que puede oscilar entre  $10^5$  y  $5 \cdot 10^6$  Pa, dependiendo del experimento. La desorción comienza tras haberse logrado el equilibrio en la reacción y se completa al extraer totalmente el gas de la muestra ( $x \approx 0$ ).

Activado el material, se procede a la formación del hidruro  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  determinando la concentración de hidrógeno en el mismo. La reacción sólido-gas se lleva a cabo en condiciones de temperatura y volumen constantes. Para ello, fijada y controlada una temperatura para la muestra, se introduce  $\text{H}_2$  en  $V_1$ , y desde este volumen se expande hasta  $V_1+V_2+V_3$ , produciéndose una variación de presión en el gas desde que comienza la absorción hasta que se alcanza el equilibrio. Aplicando directamente la ecuación de los gases perfectos a ese sistema termodinámico se obtiene el número de moles de H absorbidos en el metal. El cociente entre ese valor y el número de moles del metal que participan en la reacción da directamente el valor de la concentración buscado.

### *Elaboración de características PCT*

El comportamiento termodinámico de un hidruro en equilibrio viene determinado por sus curvas características de Presión-Composición-Temperatura.<sup>10</sup> Las curvas PCT son representaciones gráficas donde se establece una relación entre dos de los parámetros (presión y concentración en nuestro caso) manteniendo el otro parámetro constante (Anexo 2). Para la elaboración de estas curvas se siguen los pasos procedimentales expuestos anteriormente, teniendo en cuenta que, en nuestro caso, para calcular cada valor de concentración ( $x_i$ ) de una determinada isoterma hemos considerado los valores de presión y concentración correspondientes al punto anterior ( $x_{i-1}$ ,  $P_{i-1}$ ).

#### 2.2.2.4 FUENTES DE ERROR

Las fuentes de error en el cálculo de la concentración de hidrógeno en un metal al aplicar el sistema Sieverts pueden agruparse en: errores debidos a la medida de presión, errores debidos a la medida de temperatura, y errores debidos a la medida del volumen.

Tras aplicar la ecuación de los gases perfectos, la concentración de hidrógeno  $x$  en un metal viene dada por la expresión:

$$x = A \cdot \frac{(P_0 - P_f) \cdot V}{T} \quad (2.2)$$

donde  $A$  es un valor que depende de la constante de los gases  $R$ , de la masa y el peso molecular del metal hidrogenado,  $P_0$  y  $P_f$  son, respectivamente, las presiones inicial y final del  $H_2$  en la reacción sólido-gas (la presión final es la de equilibrio),  $V$  es el volumen donde se produce la reacción, y  $T$  es la temperatura a la que se encuentra el sistema. La propagación de error debido a las incertidumbres en volumen, temperatura y presión permiten calcular el error en el valor de concentración de hidrógeno en el metal.

El valor del error de la medida de presión se debe, principalmente, al medidor y al transductor, y sus causas son la limitación que establece la propia electrónica y las variaciones de temperatura a que puedan estar sometidos estos instrumentos. Por su tipo y características, puede asegurarse que la temperatura apenas afecta a su funcionamiento y, por lo tanto, el error queda establecido por la limitación electrónica, es decir, por su resolución.<sup>w</sup> Al haber utilizado elementos transductores y medidores de diferentes casas comerciales y con diferentes rangos de medida, no resultaría preciso dar un valor único de error para todas las medidas de presión realizadas, sin embargo, a nivel general y con fines de clarificación, podemos establecer como error relativo debido a las medidas de presión un valor entorno al 1%.<sup>x</sup>

La temperatura del  $H_2$  que participa en la reacción sólido-gas puede estar afectada por dos factores: la variación de la temperatura ambiente donde se encuentra el reactor y por la temperatura a la que está sometida la muestra a hidrogenar. La máxima variación de temperatura ambiente en la sala del reactor se estimó en 3 °C, valor que se traduce en un error de concentración debido a esta fuente en torno al 1%. Respecto al segundo factor, el hecho de que la muestra a hidrogenar esté sometida a una temperatura muy diferente a la del  $H_2$  que participa en la reacción, es causa de error en el sistema. Con el fin de minimizar este error, se aplicó sobre los valores de presión de la Ecuación 2.2 un factor de corrección<sup>y</sup>.

La última fuente de error en el valor de la concentración es la debida a imprecisiones en el cálculo de los volúmenes donde se produce la reacción

---

<sup>w</sup> Mínima variación de presión capaz de discernir.

<sup>x</sup> A la hora establecer los márgenes de error para los puntos de las curvas características PCT se utilizó un programa informático propio elaborado en lenguaje C, que tenía en cuenta los tipos de transductores y medidores utilizados.

<sup>y</sup> Para cada valor de temperatura de la cámara donde se ubica la muestra se midió cómo afectaba dicha temperatura a la presión del  $H_2$  del sistema. Las variaciones de presión se utilizaron para determinar con precisión los factores de corrección.

sólido-gas. Para calibrar los diferentes volúmenes en el reactor ( $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  de la Figura 2.11) se utilizó una técnica basada en la medida de caudal y presión. También, y con fines de asegurar la fiabilidad de las medidas, se volvieron a recalcular nuevamente los citados volúmenes mediante el método de expansión de un gas a presión conocida y desde un volumen previamente calibrado. Con las estimaciones de error de volúmenes, obtenidas tras aplicar las técnicas anteriores, se pudo asignar un error de concentración para la Ecuación 2.2, debido a esta fuente, en torno al 0.6%.

## 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

#### *Breve historia. Fundamentos*

La técnica de microscopía óptica metalográfica (OM)<sup>z</sup> se remonta a principios de los años 30 del pasado siglo, con Walter Rosenhain (Reino Unido) como uno de sus mas importantes creadores. Rosenhain diseñó y construyó un sencillo microscopio metalográfico, a la vez que dio un fuerte empuje al desarrollo de las técnicas de preparación para la observación de los materiales.<sup>11,12</sup>

Fundamentalmente, esta técnica de caracterización consiste en la observación de la superficie que presenta un metal mediante un microscopio que trabaja con luz reflejada<sup>aa</sup>.

A día de hoy, la microscopía óptica metalográfica sigue siendo una de las técnicas más utilizadas en el análisis morfológico de metales y aleaciones.<sup>13</sup>

#### *Preparación de muestras. Microscopios*

La microscopia óptica requiere de un meticuloso proceso en la preparación de las muestras. A continuación se enumeran y describen las etapas que conforman el proceso de preparación de probetas utilizado en este trabajo doctoral:

- 1) *Preparación de la probeta normalizada.*- La muestra es embutida en una resina (EPOFIX RESIN + EPOFIX HARDENER) mediante un molde normalizado ( $\Phi = 3$  cm). La resina líquida endurece en 24 horas.
- 2) *Pulido con lija de carburo de silicio.*- La muestra es pulida manualmente con lijas de 240, 600 y 1200 *mesh*. Previamente, sobre las lijas fue aplicada una

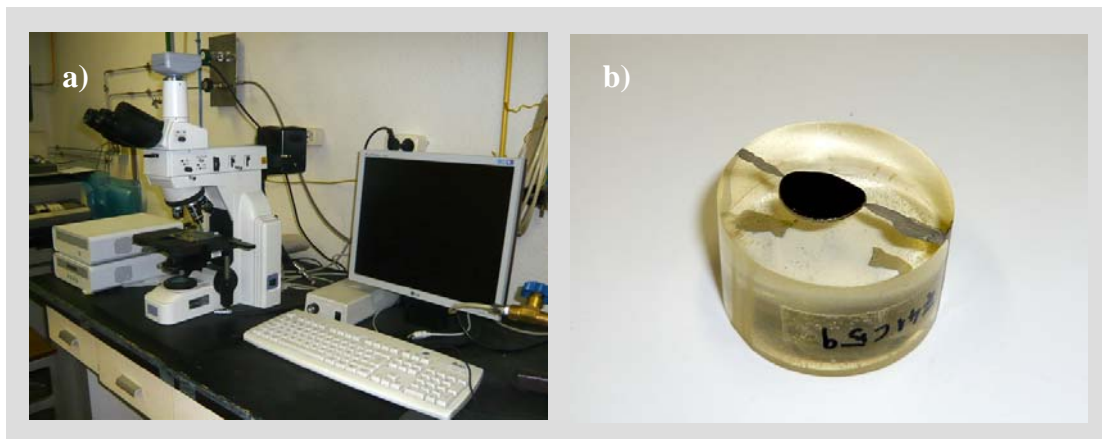
---

<sup>z</sup> Optical Microscopy.

<sup>aa</sup> En estos microscopios el objetivo está corregido para trabajar sobre objetos descubiertos.

- capa de cera CARNAUBA para evitar, en la medida de lo posible, que las partículas abrasivas de la lija se incrusten en el material contaminándolo.
- 3) *Pulido con paño.*- Para este tipo de pulido se utilizó una pulidora mecánica BUEHLER VARIMET, con paños de la misma casa comercial. El polvo de diamante empleado fue de 6, 3, 1 y 1/4  $\mu\text{m}$ .
  - 4) *Atacado.*- El atacado se llevó a cabo mediante sílice coloidal (0.04  $\mu\text{m}$ ) (concentración del 90% vol. sobre el 10% vol. de peróxido de hidrógeno - $\text{H}_2\text{O}_2$ -).

En los análisis realizados mediante OM, el microscopio más utilizado fue el Nikon ECLIPSE E-400 que incorpora un binocular de x10 aumentos y cinco lentes con un poder de magnificación comprendido entre x4 y x50 aumentos. Para el tratamiento digital de la imagen, el microscopio dispone de una cámara digital: PIXELINK PL-A662 junto al software PIXELINK CAPTURE Release 3.2. (ver la Figura 2.12.a). También se utilizó un microscopio OLYMPUS BH-2 equipado con un juego de cinco lentes con magnificación comprendida entre x5 y x100. Este último microscopio pertenece al Servicio de Microscopía del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM).

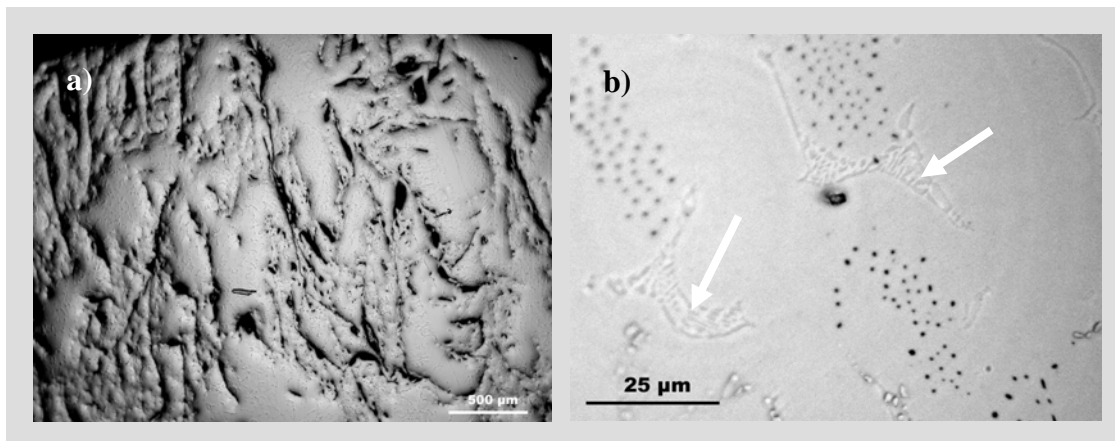


**Figura 2.12:** a) Microscopio óptico metalográfico Nikon ECLIPSE E-400; b) probeta de pulido para MO a tamaño real.

En las muestras de Zr-Cr utilizadas en la Tesis, la microscopía óptica ha permitido, además de observar su aspecto y textura (incluyendo macrodefectos como las grietas y poros), la observación de microestructuras como son microsegregaciones y fronteras de grano, y también, el efecto sobre el cristal que generan las dislocaciones.

A modo de ejemplo, la Figura 2.13 muestra dos imágenes OM de una de las aleaciones analizadas en esta Tesis. En la primera de ellas, (2.13.a), pueden

apreciarse aspectos morfológicos como son el gran número de grietas y poros que aparecen en el material; en la segunda, (2.13.b), se observa sobre la matriz de la aleación, la mezcla eutéctica  $Cr+ZrCr_2$  (flechas blancas).



**Figura 2.13:** Imágenes MO de una aleación 32% at. Zr-68% at. Cr. a) Morfología; b) Microestructura.

### 2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

#### *Breve historia. Fundamentos*

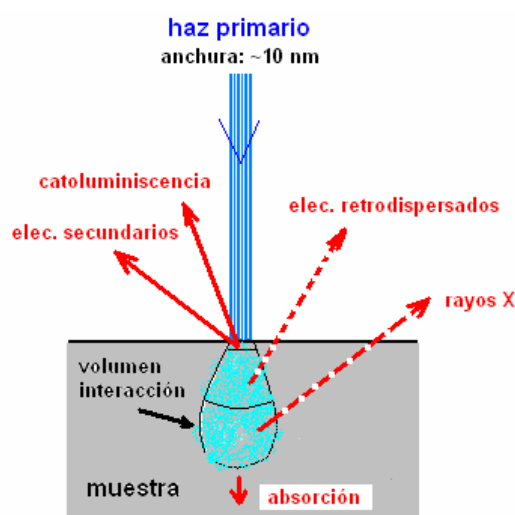
El primer trabajo conocido en el que se describe el concepto de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)<sup>bb</sup> es atribuido a M. Knoll<sup>14</sup>, en 1935, cuando se encontraba trabajando en Alemania junto a un grupo de investigadores en el campo de la óptica electrónica. Fruto de esos trabajos, en 1942 Zworykin y colab.<sup>15</sup> desarrollaron en los Laboratorios RCA (EEUU) el primer SEM para examinar la superficie de una muestra sólida. Desde entonces y hasta nuestros días, esta técnica de microscopía se ha ido perfeccionando y adaptando a nuevos campos de investigación. A continuación, a modo de resumen se exponen sus fundamentos.

Cuando un haz de electrones incide sobre un determinado material, la mayor parte de estos electrones no penetran en dicho material de una forma lineal, sino que, por el contrario, sufren dispersión al interactuar con él. Se dan dos casos de dispersión: elástica e inelástica. En la dispersión elástica, debido a la gran diferencia entre las masa se los electrones incidentes y de los núcleos atómicos bombardeados, los electrones primarios no pierden energía cinética tras incidir con la muestra, por lo que su velocidad permanece constante cambiando únicamente su trayectoria. En la dispersión inelástica, las trayectorias podrían ser perturbadas levemente, sin embargo, debido a la

<sup>bb</sup> *Scanning Electron Microscopy.*

interacción con la nube electrónica (orbitales) de los átomos del material bombardeado, los electrones incidentes sufrirían una notable pérdida de energía. Los efectos que produce este último tipo de interacción se resumen según la Figura 2.14.

La microscopía electrónica de barrido se basa en el análisis de imagen que aportan dos de los haces representados en la figura anterior, concretamente, el haz de electrones retrodispersados (BSE)<sup>cc</sup>, y el haz de electrones secundarios (SE)<sup>dd,16,17,18</sup>



**Figura 2.14:** Efectos de interacción de un haz de electrones sobre un material.

Los electrones retrodispersados pertenecen al haz primario y emergen al ser dispersados por los átomos de las capas profundas de la muestra, por lo que no son útiles a la hora de obtener imágenes topográficas. Sin embargo, como este tipo de interacción depende de la energía de los electrones incidentes ( $E$ ) y del número atómico ( $Z$ ) de los átomos bombardeados, en el análisis de imagen se podrán observar claramente diferenciados los distintos elementos que componen el material.

La emisión de electrones secundarios se produce por un efecto de ionización cuando los átomos del material que hace de blanco son bombardeados por un haz incidente. Los electrones así emitidos pertenecen a las capas más externas de los átomos, por lo que se les asocia energías muy bajas ( $\sim 50$  eV). Este hecho implica que estos electrones serán altamente deflectables, además de que, al no poder recorrer largos trayectos, poseerán una alta capacidad de resolución. Por lo tanto, el haz de electrones secundarios será muy útil a la hora de caracterizar morfológicamente a los materiales.

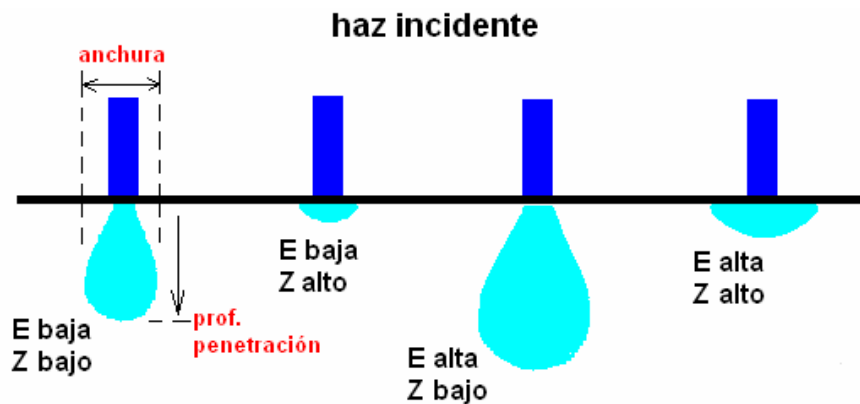
<sup>cc</sup> Backscattered Electrons.

<sup>dd</sup> Secondary Electrons.

### ***Volumen del material analizado. Limitaciones***

El volumen de material analizado mediante un microscopio electrónico de barrido depende de determinados factores. Este volumen estará limitado por la pérdida de energía de los electrones incidentes al interactuar inelásticamente con el material, y también, por la pérdida de electrones retrodispersados elásticamente en el mismo. A pesar de que la probabilidad de interacción de un haz electrónico con un átomo o ión de la muestra sea muy baja (sección eficaz de  $\sim 10^{-4} \text{ pm}^2$ ), al existir un gran número de átomos en una pequeña porción de material, la probabilidad de que se produzca una interacción en ese volumen es considerable, por lo que un átomo podría ser dispersado varias veces.

Los factores a tener en cuenta en la determinación del volumen de la muestra que interacciona con el haz y la profundidad de penetración del haz son: la intensidad del haz primario (número de electrones), el voltaje acelerador (energía de los electrones -keV-) y el número atómico en promedio del material bombardeado. El resultado de la interacción es un volumen con forma de gota (ovoide), donde el cuello se sitúa en la superficie del material analizado. La Figura 2.15, muestra la forma de este volumen según la energía del haz incidente y el número atómico del material.



**Figura 2.15:** Diferentes formas que adopta el volumen de interacción del haz primario con el material de la muestra según la energía del haz incidente  $E$  y  $Z$ .

La profundidad de penetración electrónica ( $r_x$ ) suele estar comprendida entre 1 y 5  $\mu\text{m}$  siempre y cuando el haz incida perpendicularmente sobre la muestra. Una expresión empírica para el valor de  $r$  viene dada por la ecuación:

$$r_x (\mu\text{m}) = \frac{0.1 \cdot E_0^{1.5}}{\rho} \quad (2.3)$$



Donde  $E_0$  es la energía del haz primario en keV, y  $\rho$  es la densidad del material en g/cm<sup>3</sup>.

Del mismo modo, la anchura del volumen de interacción con el haz ( $r_y$ ) viene dada por:

$$r_y (\mu m) = \frac{0.077 \cdot E_0^{1.5}}{\rho} \quad (2.4)$$

Tomando como ejemplo una muestra de ZrCr<sub>2</sub> ( $\rho = 6.7 \text{ g/cm}^3$ ), y considerando un potencial de aceleración del microscopio de 20 kV, al aplicar las Ecuaciones 2.3 y 2.4, quedaría una profundidad de penetración de  $r_x \approx 1.3 \mu m$ ; y una anchura de  $r_y \approx 1 \mu m$ .

Mediante métodos teóricos (rango de Bethe<sup>19</sup>) es posible obtener la profundidad de penetración con la que determinar el volumen de interacción electrón-material; sin embargo, lo más frecuente es que este tipo de estudios se lleven a cabo mediante simulación basada en el método de Montecarlo.

### ***Preparación de muestras. Microscopios***

La preparación de las probetas para análisis mediante BSE y SE requiere de los mismos pasos que los ya expuestos para OM, es decir: embutido de la muestra en resina, pulido con carburo de silicio (240, 600 y 1200 mesh), pulido con polvo de diamante (6, 3, 1 y 0.25  $\mu m$ ), y, finalmente, atacado mediante sílice coloidal (0,04  $\mu m$ ). La única precaución añadida a la hora de analizar las muestras es metalizar la resina que rodea el material con el objetivo de evitar cargas electrostáticas indeseables.

El microscopio electrónico de barrido consta principalmente de una cámara de vacío (trabaja desde alto vacío hasta  $\sim 10^2$  Pa) en la que los electrones emitidos desde un filamento (haz primario) son acelerados mediante un potencial comprendido entre 0.1 y 40 kV. El haz electrónico es confinado y dirigido hacia el material a analizar mediante un juego de diafragmas y lentes electromagnéticas. Según el tipo de técnica de análisis, BSE o SE, el microscopio incorporará diferentes sondas de detección electrónica: detector de electrones retrodispersados, y/o detector de electrones secundarios. Es frecuente que este tipo de microscopios utilicen también la técnica de espectroscopía de rayos X dispersados (EDX)<sup>ee</sup>, por lo que suelen disponer de un detector de rayos X. Las señales captadas por los detectores son transformadas en señales eléctricas que, una vez digitalizadas, pueden ser manipuladas mediante técnicas de análisis de imagen.

Los equipos utilizados en esta Tesis fueron: el microscopio PHILIPS

---

<sup>ee</sup> Energy Dispersive X-ray.

XL30 y el microscopio HITACHI S-3000N OK, pertenecientes al SIDI<sup>ff</sup>, y el microscopio de emisión de campo JEOL JSM-6500F, perteneciente al CENIM.

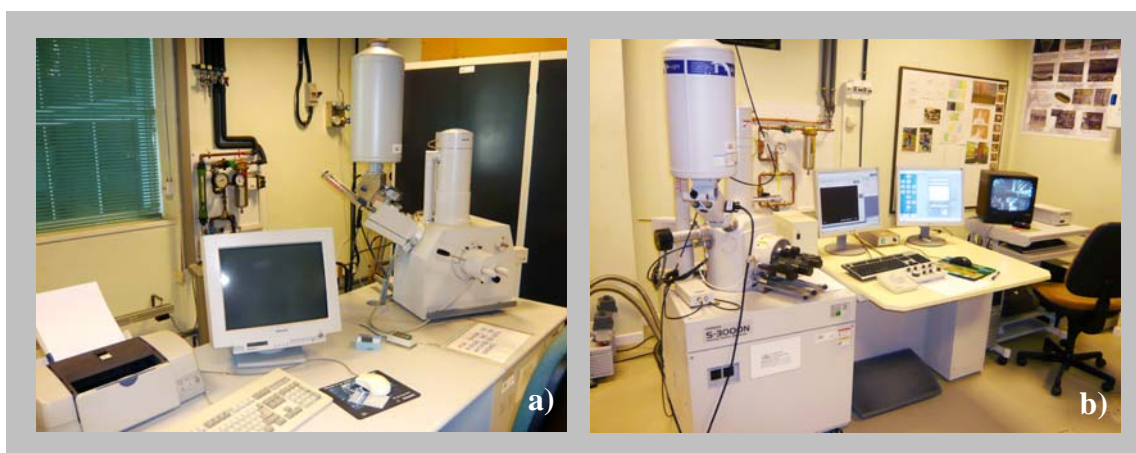
La Tabla 2.3 muestra de forma resumida las características más relevantes de estos tres instrumentos.

microscopio	Volt. acel.	magnificación	resolución (alto vacío)	EDX
PHILIPS XL30	30 kV	x20 hasta x300000	3.5 nm a 30 kV	si
HITACHI S-3000N OK	30 kV	x15 hasta x300000	3.5 nm a 30 kV	si
JEOL JSM-6500F	30 kV	x10 hasta x500000	1.5 nm a 30 kV	si

**Tabla 2.3:** Características destacables de los microscopios electrónicos de barrido utilizados en esta Tesis.

La Figura 2.16 muestra el aspecto externo de dos de estos microscopios, concretamente los pertenecientes al SIDI.

En la mayor parte de los análisis SEM de esta Tesis doctoral los microscopios trabajaron con potenciales aceleradores comprendidos entre 7 y 25 kV, con distancias de trabajo (WD)<sup>gg</sup> entre 4 y 10 mm. Las magnificaciones máximas alcanzadas oscilaron, según el microscopio, entre 5000 aumentos (PHILIPS XL30 e HITACHI S-3000N OK) y 15000 aumentos (JEOL JSM-6500F).



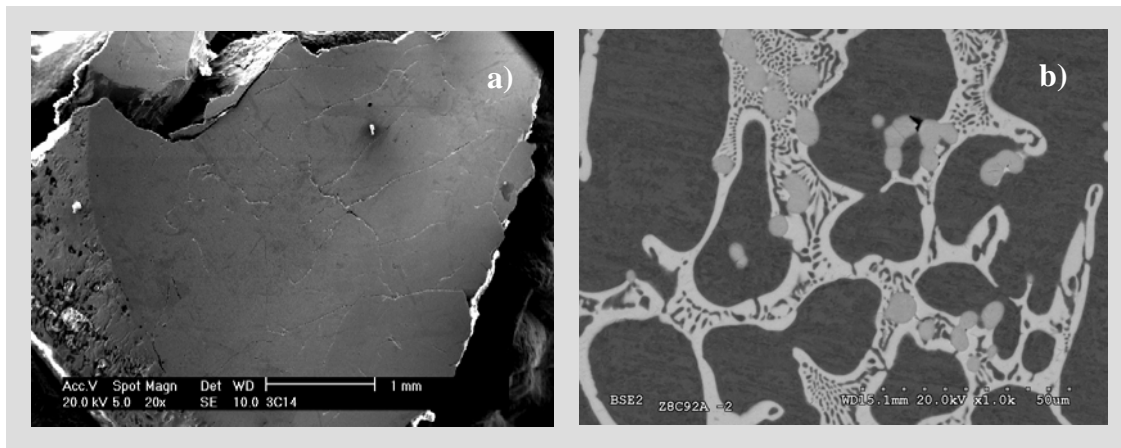
**Figura 2.16:** Microscopios SEM: a) PHILIPS XL30; b) HITACHI S-3000N OK.

A modo de ejemplo, la Figura 2.17 muestra dos fotografías SEM pertenecientes a dos aleaciones Zr-Cr. La Fotografía 2.17.a corresponde a una imagen SE de una aleación ZrCr<sub>2</sub>, donde se observa la morfología de la muestra manifestando evidentes grietas distribuidas en todo su volumen. La Fotografía 2.17.b corresponde a una imagen BSE de una aleación Zr-Cr (8% at. Zr – 92% at. Cr), donde se aprecia con detalle parte de su microestructura: dendritas de Cr

<sup>ff</sup> Servicio Interdepartamental de Investigación de la UAM.

<sup>gg</sup> *Working Distance*. Es la distancia comprendida entre el extremo del cañón de electrones y la posición de la muestra.

primario (color gris oscuro), mezcla eutéctica rodeando las dendritas (punteado oscuro sobre fondo blanco) y pequeños precipitados de  $\text{ZrO}_2$  (gris claro).



**Figura 2.17:** Fotografías mediante SEM de aleaciones Zr-Cr. a) Imagen SE de una aleación  $\text{ZrCr}_2$ . b) Imagen BSE de una aleación 8% at. Zr – 92% at. Cr.

### 2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DISPERSADOS

#### *Breve historia. Fundamentos*

La idea en la que se apoya esta técnica de caracterización fue propuesta por George von Hevesy en 1923 y aplicada por otros investigadores pocos años después. Hiller en 1947 patentó la idea de la utilización de un haz de electrones para conseguir rayos X útiles para el análisis. A pesar de ello, nunca construyó un aparato real. Puede decirse que fue en la Universidad de París, entre 1948 y 1950, cuando Raymond Castaing, supervisado por André Guinier, construyó la primera microsonda electrónica<sup>hh</sup>. Este instrumento producía un haz de 1-3  $\mu\text{m}$  de diámetro, con una corriente del orden de  $10^{-9}\text{A}$ , e incorporaba un contador Geiger como detector de los rayos X generados en la muestra.

La espectroscopia de rayos X dispersados (EDX)<sup>ii</sup> se basa en la detección y medida de la radiación de rayos X que emergen de un material al ser bombardeado mediante un haz de electrones suficientemente energético.<sup>20</sup> Del mismo modo que en el análisis SEM, la excitación se produce al incidir sobre una pequeña área de la muestra un haz primario de electrones muy focalizado (Figura 2.14).

EDX es una técnica de análisis cualitativo/cuantitativo con la que puede conocerse la composición de un determinado material. El mecanismo de emisión de rayos X se basa en la interacción inelástica de aquellos electrones

<sup>hh</sup> *Electron Microprobe.*

<sup>ii</sup> *Energy Dispersive X-ray.*

primarios lo suficientemente energéticos como para producir transiciones en los átomos de los elementos presentes en el material, posibilitando la emisión de fotones con energías en la franja de los rayos X. Son entonces, la energía y la intensidad de esta emisión los parámetros que permiten determinar la composición del material a estudio.

La energía de los rayos X dispersados se mide mediante un detector<sup>jj</sup> en el que los rayos X inciden sobre un material sensible creando fotoelectrones que, a su vez, disipan su energía mediante la generación de pares electrón-hueco. El número de pares generado es directamente proporcional a la energía fotónica incidente. Por otro lado, la intensidad de emisión de rayos X de un elemento químico perteneciente a un determinado compuesto dependerá de tres factores: *la sección de ionización y fluorescencia* (probabilidad de ionización del elemento a analizar y probabilidad de relajación mediante la emisión de rayos X); *la absorción* (probabilidad de que los rayos X emitidos sean absorbidos por el material); y *la fluorescencia secundaria* (emisión de rayos X producida por otros componentes del material tras ser excitados por la radiación X generada en el elemento emisor.

Los espectros de emisión de rayos X pueden ser analizados a varios niveles: un nivel cualitativo, identificando los elementos del compuesto mediante sus energías características de emisión; un nivel semicuantitativo, que además de tener en cuenta las energías características, también considera las intensidades de emisión a la hora de establecer una relación entre el elemento y su concentración; por último, un nivel cuantitativo, en el que antes de analizar la composición del material, exige la aplicación de métodos de corrección con el fin de evitar el denominado *efecto matriz*<sup>kk</sup>. En el análisis de composición de un determinado material, solamente serán útiles unas pocas líneas del espectro energético emitido, concretamente, las  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  de la serie K, y las  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$  y  $L_\gamma$  de la serie L.

Cuando se quiere determinar con precisión la composición de un compuesto, es frecuente utilizar la técnica denominada espectrometría de dispersión de longitud de onda (WDS)<sup>ll</sup>. Los fundamentos en que se basa esta técnica son los mismos que los expuestos para EDX, y lo que únicamente cambia es el sistema de detección de rayos X del microscopio: en este caso el sensor capta los rayos X difractados por un cristal<sup>mmm</sup> que cumplan con la condición de Bragg, por lo que la discriminación energética viene dada según la longitud de onda de la radiación emitida.

---

<sup>jj</sup> Es muy común el detector de Si(Li).

<sup>kk</sup> Se define así al efecto que tiene el entorno químico (matriz) en la intensidad de los rayos X emitidos por cada uno de los elementos.

<sup>ll</sup> *Wavelength Dispersive Spectrometry*.

<sup>mmm</sup> Uno de los cristales más utilizados es el fluoruro de litio (LiF).

Tanto las técnica EDX como WDS pueden ser empleadas para el análisis cuantitativo, sin embargo, en compuestos en los que sus elementos constitutivos posean líneas de emisión de similar energía, resulta mucho más eficaz utilizar WDS ya que con esta técnica no se necesita realizar correcciones para evitar las imprecisiones surgidas por el solapamiento de picos (la técnica WDS permite discriminar líneas con una precisión de ~5 eV, frente a los ~150 eV de EDX.).

También, WDS ofrece una mayor precisión que EDX en las medidas de composición de compuestos con elementos ligeros, llegando a alcanzarse límites de detección comprendidos entre 300 y 30 ppm.

### ***Preparación del material. Microscopios. Limitaciones***

El procedimiento de preparación del material para el análisis de composición mediante EDX sigue los mismos pasos que los indicados en la preparación de muestras para OM (Sección 2.3.1), si bien, los acabados de pulido no tienen porqué ser tan exigentes.

Los microscopios utilizados para el análisis EDX de los materiales estudiados en esta Tesis son los ya indicados en la Tabla 2.3. Las características más destacables de la microsonda utilizada en el análisis cualitativo mediante WDS se indican en la Tabla 2.4.

microsonda	nº espectrometros	Volt. acel.	resolución
JEOL JXA-8900M	5	15 kV	~1 $\mu\text{m}^2$

**Tabla 2.4:** Características destacables de la microsonda JEOL JXA-8900M<sup>nn</sup>.

La precisión de cada una de estas técnicas depende, fundamentalmente, del elemento químico analizado y de su abundancia, obteniéndose resultados más precisos con elementos más pesados. En el caso que nos ocupa, concretamente, aleaciones de Zr-Cr en las que también se ha detectado O, estos valores varían entre ~1500 ppm para el O, y ~200 ppm en el Zr o el Cr, cuando se trata de WDS con la microsonda, y ~150000 ppm para el O, y ~8000 ppm en el Zr o el Cr cuando se trata de EDX con los otros dos microscopios. Para esta última técnica (EDX ha sido la que más se ha utilizado en esta Tesis), todo esto se traduce estadísticamente en valores de error en las medidas entorno al 0.8% at.

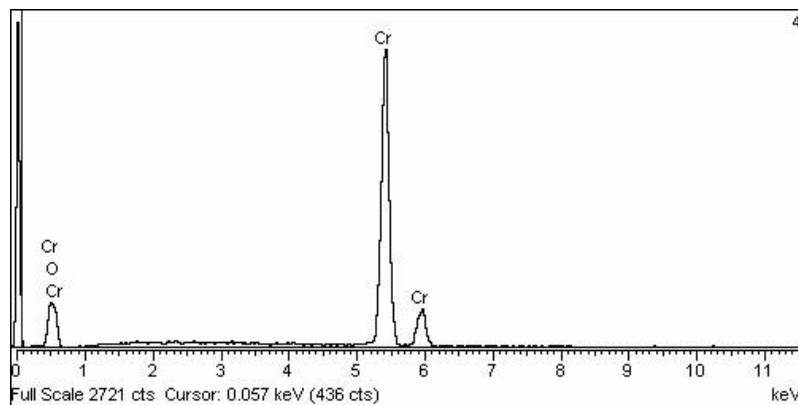
Con el fin de resaltar las dificultades que presenta el análisis EDX sobre compuestos cuyos elementos poseen líneas de energías de emisión similares,

---

<sup>nn</sup> Esta microsonda pertenece al Servicio de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

puede recurrirse a la Figura 2.18. Esta Figura muestra un espectro EDX del Cr utilizado en las aleaciones de esta Tesis, obtenido por medio del microscopio HITACHI S-3000N OK. Las posiciones de los picos del espectro indican la energía de las transiciones (keV), y la altura de los picos, la intensidad de la radiación emitida (cuentas). La resolución energética del aparato viene marcada por la mínima distancia entre picos que el detector es capaz de discernir y que en este tipo de microscopio sabemos que es superior a los 150 eV. En el espectro se observan tres máximos significativos: un pico principal a  $E \approx 5.41 \text{ keV}$  ( $\lambda=0.229 \text{ nm}$ ), que corresponde a la línea  $K_{\alpha}$  del Cr; un segundo pico cercano al principal ( $E \approx 5.96 \text{ keV}$ ,  $\lambda=0.208 \text{ nm}$ ) que corresponde a la línea  $K_{\beta}$  del Cr; y un tercer pico, en el que se solapan la línea  $L_{\alpha}$  del Cr ( $E \approx 0.57 \text{ keV}$ ) con la línea  $K_{\alpha}$  del O ( $E \approx 0.52 \text{ keV}$ ). El problema surge cuando lo que se desea es determinar las abundancias de Cr y O mediante el valor de la intensidad de los picos que aparecen en espectro, y es que, efectivamente, el detector no puede separar las dos líneas del O y Cr de menor energía ( $E_{Cr}-E_O=50 \text{ eV} < 150 \text{ eV}$ ), por lo que habría que utilizar métodos matemáticos de deconvolución que conllevarían serias imprecisiones en los resultados.

Este problema va a estar presente a la hora de caracterizar mediante EDX las aleaciones de Zr-Cr, ya que, como se verá más tarde, estas aleaciones incorporan oxígeno en forma de óxidos, y es por ello, por lo que en análisis en los que se requería de una mayor precisión en los resultados, se ha utilizado la técnica WDS.



**Figura 2.18:** Espectro EDX de una muestra de Cr utilizado en esta Tesis.

Finalmente, indicar que la técnica EDX permite analizar zonas del material de diferentes modos: seleccionando un punto concreto del material, seleccionando áreas de distintas dimensiones y formas, y también, mediante una disposición lineal o matricial de puntos.

### 2.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

#### *Breve historia. Fundamentos*

Davisson y Gemen, y Thompson y Reid, de forma independiente, en 1927 realizaron los primeros experimentos sobre difracción de electrones, estableciendo las bases para el desarrollo de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM)<sup>oo</sup>. A partir de aquí, Knoll y Ruska<sup>pp</sup> (1932) escribieron la primera publicación en la que se desarrolla la idea de lentes electromagnéticas. En 1936 se construyó en Inglaterra el METROPOLITAN WICKERS EM1, primer microscopio TEM comercial. En 1939, Siemens y Halske, en Alemania, comenzaron lo que puede denominarse como fabricación real de este tipo de instrumentos. Tras la Segunda Guerra Mundial, otras casas comerciales como HITACHI, JEOL, PHILIPS y RCA continuaron fabricando microscopios a gran escala. Finalmente, Heidenreich, en 1949, dio un gran paso a la hora de aplicar esta técnica, ya que fue el primer investigador que estableció las pautas con las que preparar materiales que resultasen “transparentes” a los electrones, pudiendo así ser analizados con estos instrumentos.<sup>21</sup>

La técnica TEM consiste en analizar los diferentes haces electrónicos transmitidos a través de una muestra, resultantes de la interacción entre dicha muestra y un haz primario de electrones acelerados bajo un elevado potencial.

La Figura 2.19 representa de forma esquemática los cuatro tipos de haces transmitidos a través de una zona delgada de material. Según se consideren unos u otros, la técnica TEM resultará útil para obtener diferentes tipos de resultados.

De forma general, la microscopia electrónica de transmisión permite dos tipos de análisis: de imagen y de difracción. El análisis de imagen (caracterización morfológica y microestructural) utiliza dos tipos de haces dependiendo de la técnica empleada: el haz directo si la técnica es el campo claro (BF)<sup>qq</sup>, y el haz difundido elásticamente si la técnica es el campo oscuro (DF)<sup>rr</sup>. El análisis de difracción (SAD)<sup>ss</sup> utiliza aquellos electrones dispersados elásticamente y que cumplen la condición de Bragg (caracterización estructural y microestructural).<sup>22,23,24</sup>

---

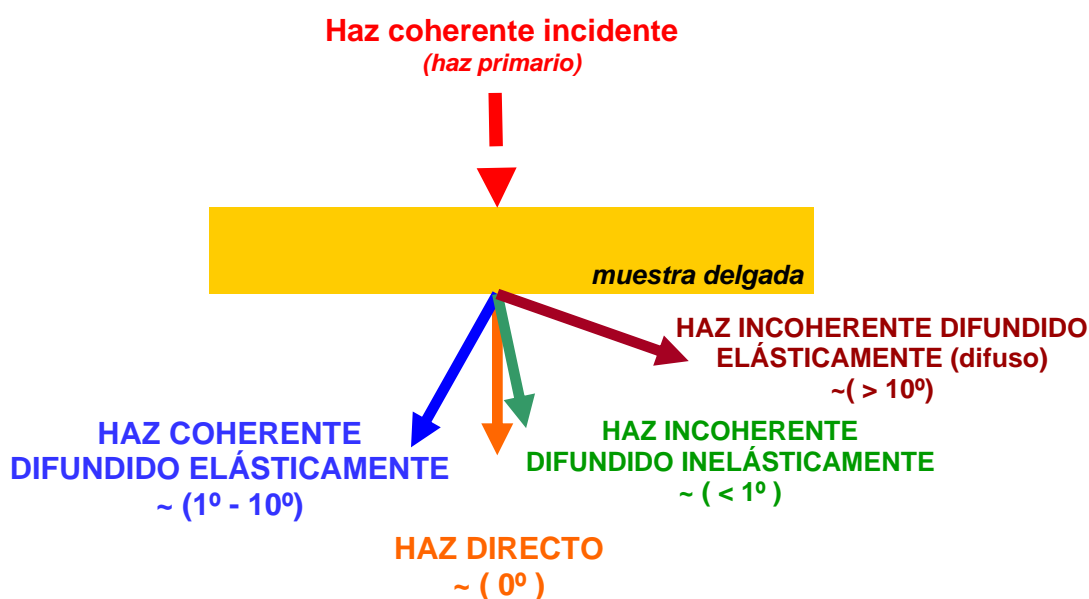
<sup>oo</sup> *Transmission Electron Microscopy.*

<sup>pp</sup> *Ruska* recibió el Premio Nobel.

<sup>qq</sup> *Bright Field.*

<sup>rr</sup> *Dark Field.*

<sup>ss</sup> *Selected Area Diffraction.* Conviene aquí no confundirlo con *Sistema de Adquisición de Datos.*



**Figura 2.19:** Haces electrónicos transmitidos tras la interacción del haz primario con la muestra.

El análisis de imagen se lleva a cabo mediante la obtención de contrastes<sup>tt</sup> bien sea en modo BF como en DF. Los mejores contrastes se obtienen en condiciones de iluminación (haz de electrones) más bien débiles. De las diferentes técnicas de contraste, la utilizada en nuestros análisis es la denominada: contraste por *masa-espesor*. Esta técnica surge de la dispersión incoherente elástica de los electrones<sup>uu</sup> dependiendo del número atómico ( $Z$ ), la densidad del material ( $\rho$ ) y del espesor de la muestra ( $e$ ), y consiste, fundamentalmente, en que dos regiones con distinto  $Z$  o espesor, dispersan diferente número de electrones que, a su vez, serán discriminados mediante un sistema de aperturas en el plano focal del microscopio. De esta forma, sobre la pantalla donde se forma la imagen se obtendrán zonas con diferentes contrastes de iluminación.

El análisis de difracción se basa en la información obtenida del haz dispersado elástico y coherentemente al aplicar la Ley de Bragg. Cuando los electrones son dispersados por los diferentes planos atómicos en los que se cumpla la ley de Bragg, sobre el plano de la imagen aparecerá una disposición regular de puntos luminosos (patrón de difracción o difractograma), de la que se obtiene información de la distancia entre planos cuasi-paralelos al haz (la difracción elástica y coherente de electrones se produce a bajos ángulos –Figura 2.19–). Diferentes orientaciones de la muestra respecto al haz primario

<sup>tt</sup> De forma cuantitativa, se define como contraste a la diferencia de intensidad ( $C$ ) entre dos áreas adyacentes.  $C = (I_2 - I_1) / I_1 = \Delta I / I_1$ . El ojo humano no es capaz de discernir contrastes por debajo del 5%.

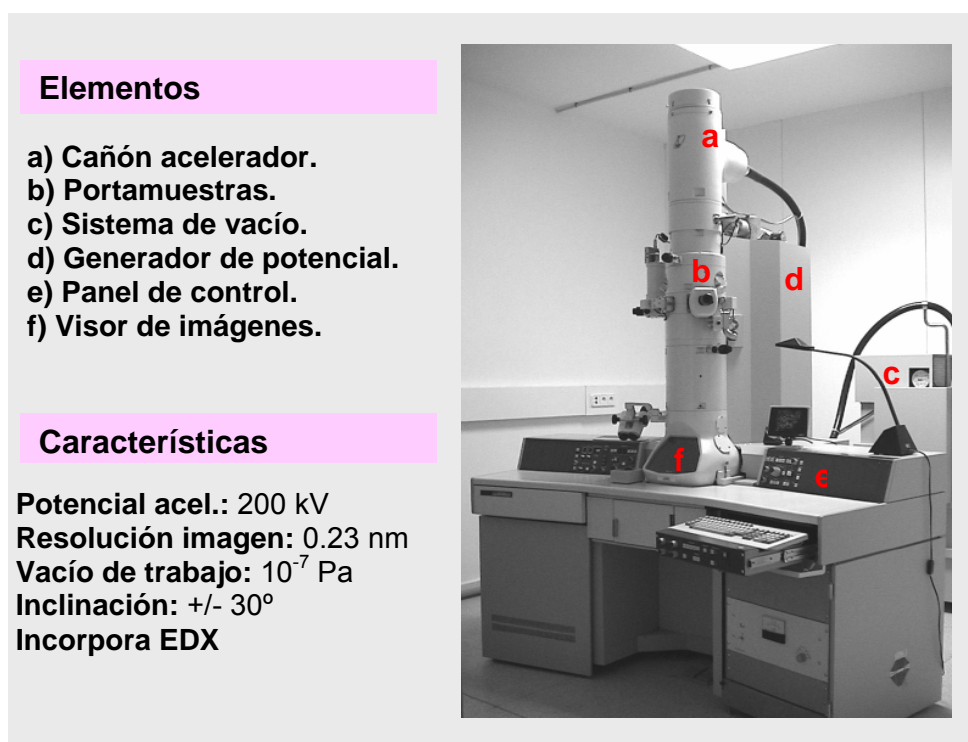
<sup>uu</sup> *Rutherford Scatter*. Generalmente se produce a ángulos  $< 5^\circ$ , cuando la muestra es suficientemente delgada.



permitirán obtener información de gran número de distancias interplanares, lo que posibilita conocer los planos difractantes y, por lo tanto, la estructura del cristal.

### *El microscopio. Características*

El microscopio utilizado en el análisis TEM es el denominado microscopio electrónico de transmisión metalúrgico. Concretamente, en los análisis realizados en esta Tesis Doctoral, el microscopio es un JEOL 2010, que incorpora una analizador EDX. La Figura 2.20 muestra el aspecto externo de este microscopio y sus características más destacables.



**Figura 2.20:** Microscopio JEOL 2010, similar al perteneciente al Servicio de Microscopía del CENIM, utilizado en esta Tesis.

En este microscopio se distinguen a nivel constructivo cuatro partes fundamentales: un *sistema de iluminación*, formado por el cañón de electrones y un conjunto de lentes condensadoras; un *sistema portamuestras y de lentes objetivo*; un sistema de *recogida de imágenes*; y por último, un equipo *auxiliar de vacío*.

A grandes rasgos, el funcionamiento del microscopio de transmisión metalográfico es el siguiente: un filamento de W (o LaB<sub>6</sub>) es calentado en vacío hasta emitir electrones consiguiéndose un haz primario con una intensidad comprendida entre  $10^{-9}$  y  $10^{-6}$  A. Los electrones son acelerados por medio de un potencial eléctrico que puede variar entre 10 y 1000 kV, a la vez que son

confinados mediante un sistema de colimadores y lentes electromagnéticas hasta alcanzar anchuras comprendidas entre 1 y 10 nm.<sup>vv</sup> Este haz primario interacciona con la muestra (espesor <100 nm), generando una serie de haces transmitidos y dispersados, que, tras un sistema de control de apertura de la lente objetivo, son seleccionados y posteriormente aumentados por otro tipo de lentes electromagnéticas, denominadas lentes intermedias y proyectoras, consiguiendo magnificaciones comprendidas entre 25000 y 100000 aumentos. Las imágenes se forman al incidir los electrones en una pantalla de ZnS. Cuando el microscopio trabaja en análisis de imagen, mediante el control de apertura de la lente objetivo se podrá elegir entre el modo BF (selección del haz transmitido) y el DF (selección del haz dispersado). Cuando se trabaja en difracción, el control se realizará sobre la apertura en el plano de imagen posterior del objetivo (configuración SAD<sup>ww</sup>).

Las dos características limitantes más importantes del microscopio de transmisión son la *resolución* y la *profundidad de campo*. La resolución indica la distancia más pequeña que puede resolver el microscopio y depende de las lentes electromagnéticas. Viene dada por la expresión:

$$\delta = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{\beta} \quad (2.5)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones y  $\beta$  es el semiángulo máximo de dispersión del haz que recoge la lente. En esta Tesis, se ha podido obtener medidas en BF con resoluciones en torno a 1 nm.

La profundidad de campo es la medida de la dimensión de objeto que se está analizando y que permanece focalizada. Al igual que la resolución, depende de las lentes del microscopio. Generalmente puede considerarse  $\sim 1 \mu\text{m}$ .

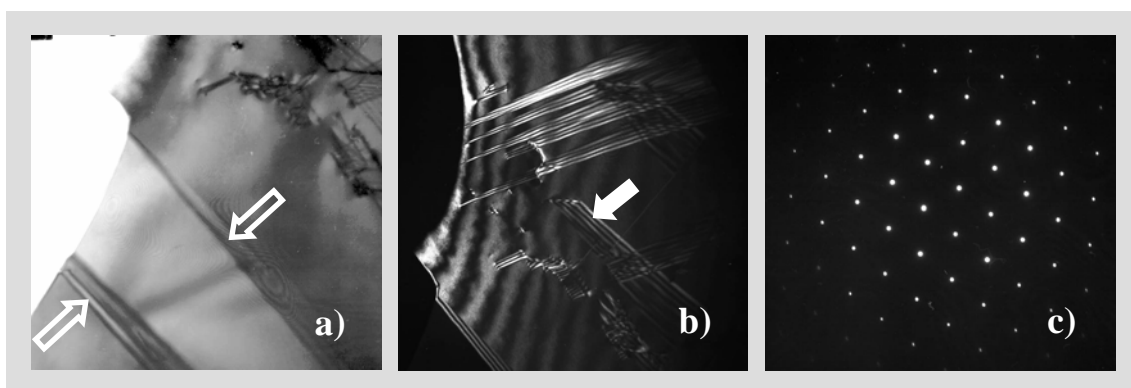
A nivel de ejemplo, la Figura 2.21 muestra tres imágenes obtenidas de una misma aleación de ZrCr<sub>2</sub> (fase de Laves C15) con el microscopio TEM metalográfico JEOL 2010. En la micrografía de campo claro (2.21.a) se observa un defecto microestructural muy común en estructuras *fcc*: las fronteras de grano que en esta figura se visualizan delimitando zonas de distinta tonalidad (indicación mediante flechas huecas). La imagen de campo oscuro (2.21.b) corresponde a la misma zona de la micrografía anterior, y en ella se observan con mayor claridad otro tipo de defectos: las faltas de apilamiento, que se visualizan mediante un conjunto de franjas paralelas (flechas macizas blancas) que, a su vez, se encuentran limitadas por dislocaciones. La última fotografía

---

<sup>vv</sup> Debido a que el haz presenta una distribución de intensidades, no existe una definición universalmente aceptada del concepto de diámetro del haz.

<sup>ww</sup> En este modo de funcionamiento, el área mínima seleccionada es de  $\sim 0.4 \mu\text{m}$ .

(2.21.c) pertenece a un SADP<sup>xx</sup> de esa misma zona. El análisis de este patrón de difracción indica que pertenece a un eje de zona (EZ) de la familia  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ .



**Figura 2.21:** Aleación de  $\text{ZrCr}_2$  (C15). a) Imagen BF; b) Imagen DF; c) Patrón de difracción (SADP).

### *Preparación de muestras*

Una de las mayores dificultades que presenta la microscopía TEM es la preparación de las probetas. Generalmente, para que los electrones del haz primario puedan atravesar un metal, necesitan, además de un alto potencial acelerador (en nuestro caso se ha utilizado un potencial de 200 kV), encontrarse con muestras con grosores no superiores a los 100 nm. Obtener probetas tan delgadas no es tarea sencilla y su mayor o menor dificultad depende principalmente de las propiedades mecánicas del material a analizar (ductibilidad, dureza, etc.). En nuestro caso, el  $\text{ZrCr}_2$  presenta una elevada fragilidad y al aplicar los métodos convencionales de preparación no se obtuvieron resultados satisfactorios. Por ello, hemos propuesto un método alternativo con el que se han obtenido muy buenos resultados. A continuación se describen las etapas y pasos de los que consta.

#### ADELGAZAMIENTO DEL MATERIAL

##### **1<sup>er</sup> paso:** corte de las muestras en láminas gruesas

Debido a la fragilidad y forma de las muestras (Figura 2.4), previo a su corte, fueron fijadas a un soporte de vidrio mediante cera CARNAUBA<sup>yy</sup>. Posteriormente, y con una sierra circular de polvo de diamante ( $\Phi \sim 10$  cm) a baja

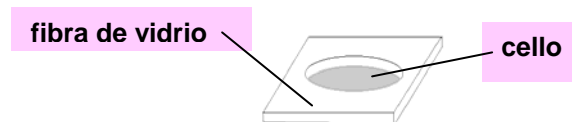
<sup>xx</sup> Selected Area Diffraction Pattern.

<sup>yy</sup> Utilizar mordazas de fijación sería inadecuado.

velocidad angular (~120 rpm), se obtuvieron láminas de espesor comprendido entre 0.8 y 1.2 mm.

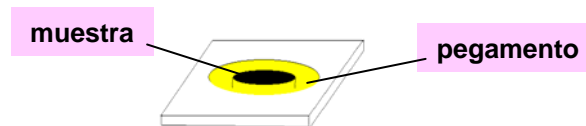
**2º paso:** *fijación de la muestra en probeta para pulido*

Con una lámina de fibra de vidrio<sup>zz</sup> de ~20x20x1 mm se preparó una probeta como a continuación se indica.



**Figura 2.22:** Probeta (tamaño real aproximado).

Sobre la lámina se practicó una ventana circular de 1 cm de diámetro y sobre la superficie inferior de esta lámina se adhirió papel *cello* (Figura 2.22) con el fin de fijar sobre él la muestra metálica previamente cortada. Una vez posicionada y fijada la muestra, se rellenó el hueco de la ventana con pegamento ARALDIT. La Figura 2.23 detalla de forma gráfica este paso.



**Figura 2.23:** Fijación de la muestra.

Este paso se dio por terminado cuando hubo transcurrido un tiempo de 24 h, tiempo suficiente para que solidificase el pegamento.

**3er paso:** *pulido manual para obtener una cara plana de referencia*

Tomando como cara de referencia<sup>aaa</sup> la que se mantuvo en contacto con el papel *cello*, el pulido se llevó a cabo sobre diferentes lijas de carburo de silicio (300, 600 y 1200 mesh), sujetando la muestra con simple presión de un dedo y

---

<sup>zz</sup> Puede obtenerse fácilmente del desperdicio de una placa electrónica de circuito impreso.

<sup>aaa</sup> Denominamos así, a la cara que en primer lugar hay que dejar plana.

realizando suaves movimientos en forma de lazo. El proceso finalizó cuando todo el material de esa cara alcanzó un brillo especular<sup>bbb</sup>.

**4º paso:** *fijación de la probeta en el soporte de pulido*

Utilizando parafina fundida, se adhirió la probeta al soporte de acero de pulido manual por su lado de referencia. La parafina es un material con suficiente poder de fijación para resistir el posterior proceso de adelgazamiento de la muestra.

El conjunto soporte-probeta tiene el aspecto de la Figura 2.24.



**Figura 2.24:** Fijación de la probeta en el soporte (tamaño real aproximado).

**5º paso:** *adelgazamiento de la probeta*

El adelgazamiento de la probeta constituye uno de los pasos más delicados y comprometidos del proceso. Se llevó a cabo de forma manual con el fin de controlar en el mayor grado posible su evolución. El proceso comenzó con la aplicación suave (poca presión) de una lija de 300 mesh mediante movimientos lineales del portamuestras hasta conseguir un espesor entre 600 y 700  $\mu\text{m}$ ; posteriormente, y procediendo del mismo modo, se aplicó a la muestra una lija de 600 mesh hasta alcanzar un espesor comprendido entre 300 y 400  $\mu\text{m}$ . Finalmente, se utilizó la lija de 1200 mesh, alcanzándose un espesor final en torno a 150  $\mu\text{m}$ . Esta última etapa se ejecutó sin ejercer apenas presión<sup>ccc</sup> y con movimientos lineales extremadamente suaves.

---

<sup>bbb</sup> Es muy importante no hacer un uso abusivo de la lija de 300 mesh, ya que, de lo contrario, al ser el material muy frágil y contener un alto número de grietas, las muestras se destruirían.

<sup>ccc</sup> Prácticamente, el del peso del portamuestras.

**6º paso:** *separación de la probeta del portamuestras*

Para la separación de la probeta del portamuestras se utilizó una placa calefactora con control térmico. Se situó el portamuestras sobre la placa con una temperatura prefijada de ~200 °C; cuando la parafina comenzó a licuarse, con unas pinzas inversas de precisión y actuando con celeridad, se separó la probeta del disco del portamuestras. Este paso es crítico a la hora de su ejecución, ya que si la separación no se realiza con la suficiente rapidez, la fibra de vidrio y el pegamento solidificado se deforman, creando tensiones que, la mayoría de las veces, provocan la destrucción de la probeta. La Figura 2.25 muestra el resultado tras la ejecución de este sexto paso.



**Figura 2.25:** Aspecto final de la probeta (escala 1:1).

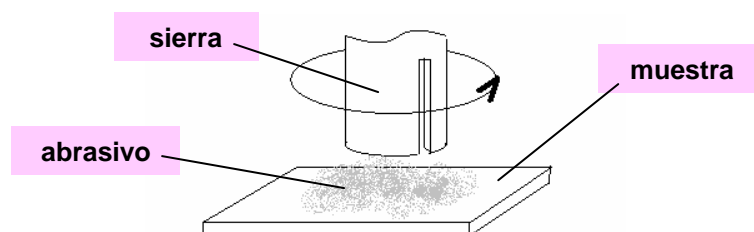
**7º paso:** *corte de discos normalizados de 3mm de diámetro*

Para que las muestras puedan ser introducidas en el microscopio han de tener una forma y tamaño normalizados, concretamente, discos de 3 mm de diámetro y ~150  $\mu\text{m}$  de espesor máximo. Para obtener estas dimensiones se procedió como a continuación se indica. En primer lugar, se fijó la muestra previamente adelgazada a un soporte de carbono<sup>ddd</sup>, para lo que se utilizó una resina fundida. En segundo lugar, para la obtención de los discos de 3 mm de diámetro se utilizó una sierra de abrasión circular (carburo de silicio con granulado de 600 mesh). El corte se realizó con muy poca presión del cabezal sobre la muestra y a baja velocidad angular (~90 rpm). La Figura 2.26 detalla a modo gráfico este proceso. En tercer y último lugar, se procedió a la separación de los discos del soporte de carbono y a su limpieza final, para lo que se utilizó un horno a 200 °C para licuar la resina, unas pinzas inversas para la separación

---

<sup>ddd</sup> También puede utilizarse de aluminio.

de la muestra del soporte, y bastoncillos de algodón humedecidos con acetona para la limpieza de restos de resina adherida a la probeta.



**Figura 2.26:** Corte mediante sierra circular.

## ELECTROPULIDO

Con el fin de obtener zonas con un espesor en torno a ~100 nm en los discos normalizados (3 mm de diámetro y ~150  $\mu\text{m}$  de espesor) que resultasen “transparentes” a los electrones se procedió al electropulido de las probetas.

El electropulido es una técnica que consiste en el adelgazamiento selectivo de una zona de la probeta hasta conseguir su perforación. Así, en los bordes de dicha perforación podrían obtenerse los espesores requeridos. El electropulido se realiza mediante eyección de un electrolito sometido a un potencial eléctrico sobre las dos caras de la muestra. En nuestro caso se utilizó una solución de ácido perclórico<sup>eee</sup> ( $\text{HClO}_4$ ) en una proporción del 10% vol., y metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en una proporción del 90% vol., a una temperatura de 233K. El aparato utilizado en este proceso fue el modelo STRUERS *TENUPOL-5*.

Con el fin de determinar el potencial de trabajo de los electrodos ideal para el compuesto  $\text{ZrCr}_2$ , se obtuvo la función característica  $V = f(i)^{fff}$  para una muestra de prueba del mismo compuesto. El resultado óptimo se consiguió con un potencial de trabajo de 15 V y una corriente de 100 mA. Seguidamente, manteniendo controladas la tensión y corriente de trabajo en el electrolito, se llevó a cabo el proceso de perforación de las probetas en un tiempo aproximado de 4 minutos (un detector LASER avisa cuando perforación se ha producido).

Por último, las muestras se limpiaron con etanol y se guardaron en condiciones de vacío para evitar en lo posible su oxidación.

---

<sup>eee</sup> El ácido perclórico utilizado es el comercial y se presenta diluido al 60%.

<sup>fff</sup> El aparato de electropulido dispone de un sistema electrónico de testeo para determinar estas curvas características.

### 2.3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

#### *Breve historia. Fundamentos de la técnica*

Desde que W. L. Bragg (hijo) presentó una explicación alternativa para las observaciones de Laue<sup>ggg</sup> en términos de reflexión de ondas de rayos X por los planos atómicos de un cristal, y W. H. Bragg (padre) construyó el primer espectrómetro basándose en esta idea, la difracción de rayos X (XRD)<sup>hhh</sup> se ha convertido en una de las técnicas más potentes y más utilizadas en la caracterización estructural de los materiales cristalinos.<sup>25</sup>

W. L. Bragg y W. H. Bragg hicieron incidir rayos X sobre un cristal y observaron que la radiación reflejada recogida sobre una película sensible presentaba una distribución característica con máximos muy intensos (picos de Bragg) según determinadas direcciones de incidencia y longitudes de onda de la radiación. W. L. Bragg explicó estos máximos considerando al cristal como una colección de planos de iones, separados entre sí a una determinada distancia. Las condiciones para que se diesen estos máximos eran: que los rayos X se reflejasen especularmente sobre los planos de iones y que los rayos reflejados diesen lugar a una interferencia constructiva. Esta interferencia sólo es posible cuando la diferencia de camino entre dos rayos que inciden sobre planos paralelos, sea igual a un número entero de longitudes de onda (Ley de Bragg). Con la información que aportan la posición de estos máximos pueden conocerse las distancias entre planos atómicos de un determinado cristal y, por extensión, su estructura cristalográfica.

Generalmente, los rayos X se producen por frenado de un haz de electrones al incidir sobre blancos metálicos (espectro continuo) y también por la excitación de los electrones internos de los átomos del material que hacen de blanco (emisión característica de ese material). Es muy frecuente en los experimentos utilizar Cu como blanco, tomando su radiación  $K_{\alpha}$  para generar haces monocromáticos con  $\lambda_{\alpha}=0.15405\text{ nm}$ .

Con el transcurso del tiempo se han ido incorporando diferentes métodos de difracción a la investigación estructural de materiales. Todos ellos se basan en la generación de máximos de difracción mediante la variación de la longitud de onda del haz incidente sobre el material ( $\lambda$ ), y/o la orientación geométrica de la muestra frente al haz ( $\theta$ ). Los tres métodos más conocidos en difracción de rayos X son: el método de Laue, que utiliza  $\lambda$  como parámetro variable y está indicado especialmente para orientar monocristales de grandes

---

<sup>ggg</sup> Laue realizó un trabajo sobre la difracción de rayos X en cristales de ZnS en el que se pretendía explicar la configuración de puntos (*spots*) de difracción observados como el efecto de corpúsculos de rayos X atravesando túneles formados por las filas de átomos en el cristal.

<sup>hhh</sup> X-ray Diffraction.



dimensiones; el método del cristal giratorio, que se utiliza para determinar la estructura de monocristales, y en este caso, el parámetro variable es  $\theta$ ; y el método de Debye-Scherrer o del polvo, equivalente al anterior, que también utiliza como parámetro variable  $\theta$  y resulta verdaderamente eficaz a la hora de caracterizar policristales. Éste último ha sido el utilizado en esta Tesis Doctoral.

En el método original de Debye-Scherrer, un haz monocromático de rayos X incide sobre un policristal de grano fino, o bien, sobre una muestra en polvo (pudiendo ser considerada como una distribución continua de microcristales). Al encontrarse los ejes cristalinos de estos microcristales orientados al azar, el diagrama de difracción que se obtiene resultará de la combinación de los diagramas de difracción de todas las posibles orientaciones de un monocristal. Los cristalitos que estén en posición de Bragg darán lugar a un haz difractado que se recogerá en una película colocada en un cilindro concéntrico con la muestra. Como la dirección del haz de rayos X incidente es un eje de simetría, cada conjunto de planos generará un cono de haces difractados de ángulo  $2\theta$  con respecto a la dirección del haz incidente, que al intersectar con la película sensible generarán una serie de anillos concéntricos, cumpliéndose para cada cono:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2 \cdot d_{hkl}} \quad (2.6)$$

Donde  $d_{hkl}$  representa al espaciado interplanar.

Por lo tanto, aunque no se conozcan los índices de los planos h, k y l, con la expresión 2.11 se pueden determinar los espaciados.

El método de Debye-Scherrer resulta muy adecuado para determinar la constante de red, identificar las fases en compuestos, y detectar sus posibles transformaciones. Sin embargo, este método no se emplea para medir las intensidades de los picos de difracción. Si, con fines de realizar un análisis cuantitativo, se precisase conocer la intensidad de los máximos de difracción, entonces habría que utilizar el *espectrómetro de Bragg*, en el que el haz difractado se detecta mediante un contador Geiger después de pasar por un monocromador. En este caso, el detector y la muestra rotan de forma sincronizada, girando el detector un ángulo doble del que gira la muestra. De este modo se pueden verificar las condiciones de Bragg, detectándose las distintas difracciones generadas por los microcristales de la muestra.<sup>iii</sup>

Además de su utilidad en la caracterización estructural de los materiales, el análisis de la línea de perfil obtenido mediante XRD, permite también la caracterización microestructural, por lo que esta técnica resulta eficaz a la hora

---

<sup>iii</sup> El *espectrómetro de Bragg* ha sido el instrumento utilizado en la Tesis Doctoral.

de determinar el tamaño de los dominios de coherencia de los cristales y deformaciones, así como sus defectos asociados: dislocaciones, defectos de apilamiento, micromaclado, etc.

### ***Preparación de muestras***

En esta Tesis se han caracterizado mediante XRD dos tipos de muestras policristalinas: en volumen, de las que se analizó una superficie plana y pulida de ellas (esto fue debido a la imposibilidad de pulverizar muestras con composición diferente a la del rango de existencia del compuesto  $\text{ZrCr}_2$  sin provocar alteraciones en la estructura cristalina -muestras representativas de las diferentes zonas del diagrama de fases del Capítulo 3-); y en polvo (muestras de los Capítulos 3, 4 y 5). Todas ellas se analizaron a temperatura ambiente

Para el análisis en volumen se tomó una porción de muestra y, mediante los procesos de corte y pulido, se prepararon las probetas con una de sus caras perfectamente plana y especular.

Para el análisis sobre polvo las probetas se prepararon siguiendo las pautas que a continuación se indican:

#### **1<sup>er</sup> paso:** *molienda manual en mortero de ágata*

Tomando una porción representativa de muestra<sup>iii</sup>, el material se depositó sobre un mortero de ágata (Figura 2.9.a), con movimientos circulares suaves y sin ejercer presión sobre el martillo para no provocar efectos sobre su microestructura, se pulverizó la muestra hasta un tamaño inferior a 20  $\mu\text{m}$ . Es importante indicar que con muestras de  $\text{ZrCr}_2$ , hubo que extremar las precauciones durante la molienda, ya que el polvo de este compuesto, en contacto con el aire, puede provocar su combustión espontánea.

#### **2<sup>o</sup> paso:** *preparación del polvo para el análisis*

Sobre una de las caras de una lámina de vidrio de ~25x10x1 mm se depositó una capa delgada de grasa de vacío. Sobre la grasa, con ayuda del tamiz (Figura 2.9.b) y de un pincel, se distribuyó uniformemente el material pulverizado hasta obtener una película de polvo regular y delgada.

Por las razones ya comentadas de la posible combustión, hubo que tener mucho cuidado a la hora de distribuir el material con el pincel a través de tamiz.

---

<sup>iii</sup> En unos casos se tomó toda la muestra cuando lo que se deseaba es obtener la información promediada de dicha muestra. En otros casos sólo se tomó una parte significativa de material representativa del área o la zona a analizar.

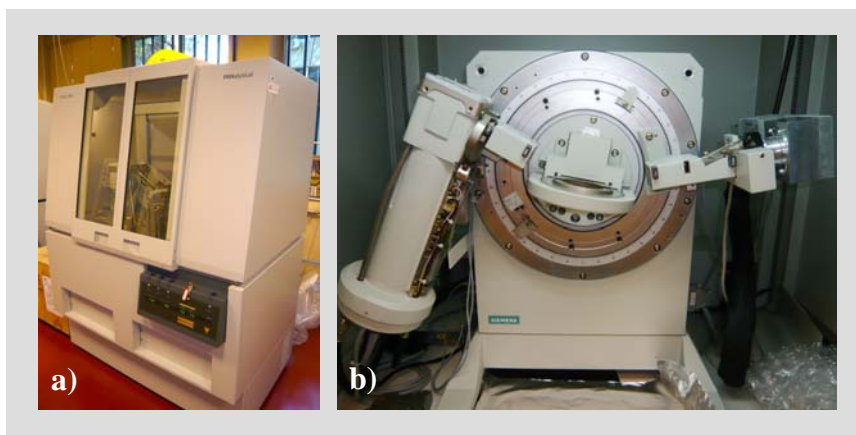
## Difractómetros. Características

Los análisis de difracción de rayos X en polvo se realizaron utilizando los difractómetros: PANALYTICAL *X'pert PRO  $\theta$ -2 $\theta$*  y SIEMENS *D-5000* (Tabla 2.5), ambos pertenecientes al SIDI, cuyo aspecto externo se muestra en las fotografías de la Figura 2.27.

características	difractómetros	
modelo:	PANALYTICAL <i>X'pert PRO <math>\theta</math>-2<math>\theta</math></i>	SIEMENS <i>D-5000</i>
resolución	0.001°	0.0005°
condiciones de trabajo estándar		
geometría	Bragg-Brentano $\theta$ -2 $\theta$	Bragg-Brentano $\theta$ -2 $\theta$
$\lambda_1(\text{\AA})$ :	1.5405	1.5405
$\lambda_2(\text{\AA})$ :	-	1.5443
$\Delta(2\theta)$ (°)	0.0167	0.02
t (s/paso)	50	20
T (K)	~293 (Temp. amb.)	~293 (Temp. amb.)
P (bar)	1	1

**Tabla 2.5:** Características más destacables de los difractómetros del SIDI.

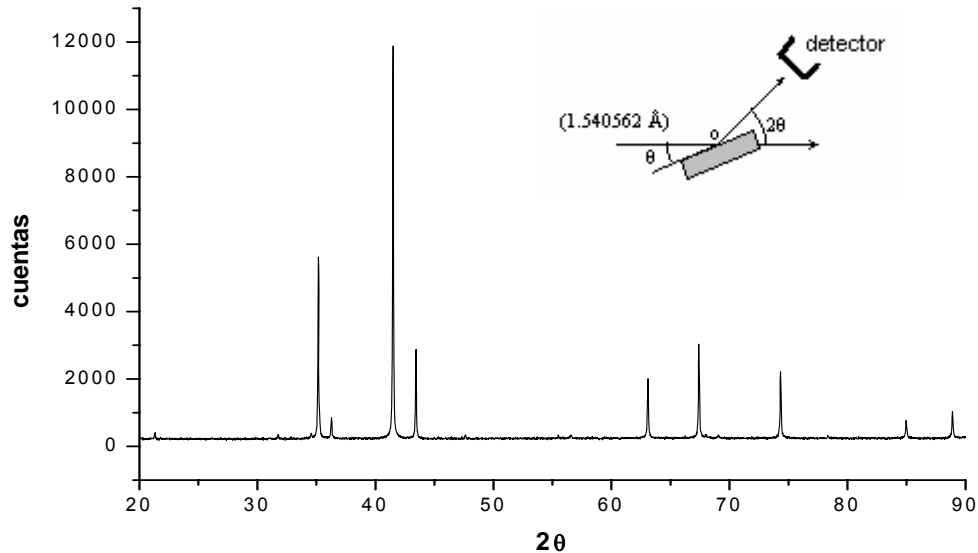
En la tabla anterior se exponen, además de las características más importantes de los difractómetros, las condiciones estándar de trabajo en las que se obtuvieron la mayor parte de los resultados. Es de destacar que el difractómetro PANALYTICAL *X'pert PRO  $\theta$ -2 $\theta$*  incorpora monocromador Cu ( $K\alpha_1$ ).



**Figura 2.27:** Difractómetros: a) PANALYTICAL *X'pert PRO  $\theta$ -2 $\theta$* ; b) SIEMENS *D-5000*.

Para finalizar, la Figura 2.28 muestra, a modo de ejemplo, uno de los muchos difractogramas obtenidos del aparato PANALYTICAL *X'pert PRO  $\theta$ -2 $\theta$* , tras analizar una aleación 36% at. Zr – 64% at. Cr. En estos difractogramas se obtiene la información sobre la posición de los picos de Bragg (valores  $2\theta$ ),

las intensidades relativas de dichos picos (expresadas según el número de cuentas), sus intensidades integradas, su anchura a mitad de altura y su forma.



**Figura 2.28:** Difractograma ( $K\alpha_1$ ) de una aleación 36% at. Zr – 64% at. Cr. Geometría  $\theta$ - $2\theta$

Siguiendo con el ejemplo, en esta última figura el análisis de las posiciones de Bragg indicó que la aleación estaba formada por el compuesto intermetálico  $ZrCr_2$  con fase de Laves C15, y la fase hexagonal  $\alpha Zr$  (único pico a  $2\theta \sim 36.5^\circ$ ). El análisis cuantitativo (análisis de las intensidades integradas) dio una abundancia en peso del ~94% y del ~6% para el  $ZrCr_2$  y el Zr respectivamente.

## 2.4 SOPORTES INFORMÁTICOS

A la hora de analizar los datos tras aplicar las mencionadas técnicas de caracterización se utilizaron como ayuda los siguientes soportes informáticos.

**Software FULLPROF SUITE<sup>26</sup>.**- Trabaja bajo el entorno de otra aplicación más genérica denominada WINPLOT. Utiliza el método de Rietveld<sup>27</sup> para el análisis de la línea de perfil de los difractogramas XRD. Ha resultado especialmente útil a la hora de determinar:

- Posiciones de los picos de Bragg. (Análisis estructural: determinación de fases, parámetros de red, volumen de celdas unidad, etc.).
- Intensidades integradas de los picos de Bragg. (Análisis cuantitativo: abundancia de fases, etc.).

- Parámetros de la línea de perfil. (Análisis microestructural: anchuras a mitad de altura de los picos, factor de forma, deconvolución de funciones de ajuste, etc.).

**Software X'PERT HIGHSCORE PLUS<sup>kkk</sup>.**- Muy valioso por la amplia base de datos cristalográficos que incorpora. Se ha utilizado exclusivamente para la identificación de fases y análisis estructural.

**Software CARINE CRYSTALLOGRAPHY<sup>lll</sup>.**- Es un soporte potente y de, relativamente, sencillo manejo. En esta Tesis ha sido utilizado para la caracterización mediante XRD, y muy especialmente, para TEM.

En lo que respecta a XRD este software facilita:

- La simulación de fases cristalográficas simples y complejas.
- La generación y edición de redes cristalográficas a partir de sus parámetros estructurales.
- La generación de difractogramas a partir de las redes.
- Los cálculos de distancias entre átomos, volúmenes, distancias entre planos, etc.

Respecto a TEM, CARINE ha resultado ser una herramienta fundamental facilitando las siguientes tareas:

- Generación de redes recíprocas (simulación) y su proyección según diferentes direcciones.
- Representación de la proyección estereográfica para direcciones, polos y trazas. Orientación del cristal.
- Identificación de planos a partir de los parámetros del microscopio y de los datos de difracción (red recíproca).
- Determinación de ejes de zona.
- Cálculos (distancia entre planos paralelos, ángulo entre planos, ángulo entre dos direcciones, etc.).

**Software ORIGINPro<sup>mmm</sup>.**- En esta Tesis ha sido utilizado como una herramienta para la representación, ajuste y análisis de curvas (ofrece enormes posibilidades en cuanto a número y tipo de funciones de ajuste y una gran variedad de elementos de análisis). Cabe destacar su importancia a la hora del análisis microestructural, especialmente, en lo que concierne a el proceso de deconvolución de perfiles correspondientes a los picos de difracción y su posterior análisis de Fourier.

---

<sup>kkk</sup> Software producido por PANalytical B. V., Almelo, The Netherlands.

<sup>lll</sup> Software producido por C. Boudias y D. Monceau, y distribuido por DIVERGENT S. A., (FRANCIA).

<sup>mmm</sup> Software producido por ORIGINLAB CORPORATION, (USA).

## 2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> Beaty, H. W., (ed), Standard Handbook for Electrical Engineers, 11 th Ed, McGraw Hill, New York, (1978), ISBN 0-07-020974-X.
- <sup>2</sup> Jones, J.A.T., Bowman, B., Lefrank, P. A., Electrical Furnace Steelmaking, in The Making Shaping and Treating of Steel, Fruehan , R. J., Editor., The AISE Steel Foundation: Pittsburgh, (1998), 525-660.
- <sup>3</sup> Coca, P., Rosique, J., Ciencia de Materiales, Ed. Pirámide, Madrid, (1981).
- <sup>4</sup> Koch, C. C., Mechanical milling and alloying In Processing of Metals and Alloys (Materials Science and Technology 15), ed. by Cahn, R. W., WCH, Weinheim, Germany, (1991), 193.
- <sup>5</sup> Koch, C. C., Cavin, O. B., McKarney, C. G., Scarbrough, J. O., Appl. Phys. Lett. 43, (1983), 1017.
- <sup>6</sup> Koch C. C., and Whittenberger J. D., Intermetallics, 4, (1996), 339-355.
- <sup>7</sup> Gerard Nand Ono, S., Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Surface and Dynamic Properties, Applications ( Springer Topics in Applied Physics), ed. L Schlapbach (Berlin Springer), 64, (1992).
- <sup>8</sup> Checchetto, R., Trettel, G., and Miotello, A., Meas. Sci. Technol., 15, (2004), 127-130.
- <sup>9</sup> Blach T. P., and Gray, E. MacA., Journal of Alloys and Compounds, 446-447, (2007), 692-697.
- <sup>10</sup> Fernández, A., Sánchez, C., Friedrichs, O., Ares, J.R., Leardini, F., Bodega, J., and Fernández, J.F., Revista Española de Física, 24, (2010), 63-67.
- <sup>11</sup> Smith, C.S., A history of metallography, MIT Press (1960).
- <sup>12</sup> Kelly, A., Philosophical Transactions of the Royal Society of London., Series A, Mathematical and Physical Sciences, 282, 1307, (1976).
- <sup>13</sup> Gil, F. I., Manero, J. M., Metalografía, Ed. UPC, (2005), Barcelona.

- 
- <sup>14</sup> Knoll, M., Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper, Z tech. Phys. 16, (1935), 467-475.
- <sup>15</sup> Zworykin, V.A., Hillier, J., and Snyder, R.L., A scanning electron microscope, ASTM Bull., 117, (1942), 15-23.
- <sup>16</sup> Reimer, L., Meas. Sci. Technol., **11**, No 12, (2000), 1826.
- <sup>17</sup> Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C., and Lifshin, E., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press, (1981), New York.
- <sup>18</sup> Feldman, L. C., Mayer, J. W., Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, Ed. North Holland, (1986), Amsterdam.
- <sup>19</sup> Goldstein, J. I., et al., Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Ed. Plenum, (1992), New York.
- <sup>20</sup> Birks, L. S., Electron Probe Microanalysis, Krieger, R. E., (1979), New York.
- <sup>21</sup> Fujita, H., History of Electron Microscopes, Business Center for Academic Societies, (1986), Japan.
- <sup>22</sup> Heidenreich, R. D., Fundamentals of Transmission Electron Microscopy, Interscience Publisher, (1964), New York.
- <sup>23</sup> Edington, J. W., Interpretation of Transmission Electron Micrographs, Philips Technical Library, (1975), Eindhoven.
- <sup>24</sup> Williams, D. B., and Carter, C. B., Transmission Electron Microscopy, Ed. Springer, (1996), New York).
- <sup>25</sup> Azároff, L. V., Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company, (1968), New York.
- <sup>26</sup> Rodriguez-Carvajal, J., Phys B, 192, (1993), 55.
- <sup>27</sup> Young, R. A. (Eds.), The Rietveld Method, International Union Of Crystallography. Oxford University Press, 2002.

## **CAPÍTULO 3**

### **ESTUDIO DEL DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA BINARIO Zr-Cr**



## ESTRUCTURA DEL CAPÍTULO

### 3.1 INTRODUCCIÓN

### 3.2 EL DIAGRAMA DE FASES BINARIO Zr-Cr

### 3.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN

### 3.4 RESULTADOS

#### 3.4.1 ZONA DE DOS FASES: $\text{Cr}(\text{Zr}) + \text{eutéctica} (\text{Cr} + \text{ZrCr}_2)$

#### 3.4.2 ZONA DE DOS FASES: $\text{eutéctica} (\text{Cr} + \text{ZrCr}_2) + \text{ZrCr}_2$

#### 3.4.3 ZONA EXISTENCIA DEL COMPUESTO $\text{ZrCr}_2$ . Lado rico en Cr

#### 3.4.4 ZONA EXISTENCIA DEL COMPUESTO $\text{ZrCr}_2$ . Zona estequiométrica

#### 3.4.5 ZONA EXISTENCIA DEL COMPUESTO $\text{ZrCr}_2$ . Lado rico en Zr

##### 3.4.5.1 EL ÓXIDO $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$

##### 3.4.5.2 NUEVA FASE DE TIPO AB EN EL SISTEMA BINARIO Zr-Cr

#### 3.4.6 ZONA DE DOS FASES: $\text{ZrCr}_2 + \text{eutéctica} (\text{ZrCr}_2 + \text{Zr})$

#### 3.4.7 ZONA DE DOS FASES: $\text{eutéctica} (\text{ZrCr}_2 + \text{Zr}) + \text{Zr}(\text{Cr})$

### 3.5 DISCUSIÓN

#### 3.5.1 COMPOSICIONES NOTABLES Y FASES MINORITARIAS

##### 3.5.1.1 MEZCLAS EUTÉCTICAS

##### 3.5.1.2 ÓXIDOS DE Zr Y Cr

##### 3.5.1.3 EL ÓXIDO $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}$

#### 3.5.1.4 NUEVA FASE METAESTABLE DE TIPO AB

#### 3.5.2 RANGO DE EXISTENCIA DEL COMPUESTO $\text{ZrCr}_2$ . VARIACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED DE LA FASE C15

### 3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### 3.1 INTRODUCCIÓN

Los primeros estudios y diagramas de fase sobre el sistema binario Zr-Cr surgen a principios de la década de los cincuenta. MacQuillan<sup>1</sup> que elaboró un diagrama de equilibrio completo, y Hayes y colab.<sup>2</sup>, de forma parcial, pueden ser considerados como los investigadores pioneros, aunque, previamente, y de forma muy concreta, Wallbaum<sup>3</sup> ya había realizado estudios de difracción de rayos X sobre la fase intermedia ZrCr<sub>2</sub>.

En 1953, Dogamala y colab.<sup>4</sup> publicaron un detallado trabajo que cubría el rango de composición de 0 al 50% at. Cr, aportando nuevos valores a los límites de solubilidad de Zr en Cr, a la composición en el punto eutéctico, a la temperatura de transformación eutectoide a la que la solución sólida Zr(Cr) cúbica se transforma en hexagonal y fase intermedia ZrCr<sub>2</sub>, y, de forma muy destacable, estableciendo un valor de temperatura por debajo del cual la mezcla líquida homogénea (33.3% at. Zr – 66.6% at. Cr) se transforma en la fase ZrCr<sub>2</sub>. A partir de este trabajo surgieron las primeras discrepancias en cuanto a la identificación de la estructura de esta última fase: Wallbaum afirmaba que su estructura era hexagonal compacta con prototipo MgZn<sub>2</sub> (fase de Laves C14), mientras que Hayes sostenía que era cúbica centrada en las caras con prototipo MgCu<sub>2</sub> (fase de Laves C15). También Rostoker<sup>5</sup> abordó el problema de identificación de la estructura para el compuesto ZrCr<sub>2</sub> explicando que el compuesto presentaba polimorfismo, poseyendo la fase de baja temperatura estructura hexagonal (C14), y la de alta temperatura estructura cúbica (C15). La temperatura de transición entre ambas fases quedaba establecida, de forma aproximada, entre 1173 y 1273 K.

Diez años después, Alisova y colab.<sup>6</sup> concluyeron que el compuesto poseía dos estructuras cristalográficas diferentes y que la fase estable de alta temperatura correspondía a la hexagonal C14 y la estable de baja temperatura, a la cúbica C15; la temperatura de transición entre ambas quedó fijada en 1753 K. En posteriores trabajos, Svechnikov y colab.<sup>7</sup> y Pet'kov y colab.<sup>8</sup> llegaron a las mismas conclusiones, si bien, la temperatura de transición resultaba notablemente mayor (1865 K). A pesar de que comenzaba a existir bastante coincidencia en cuanto al tipo de estructura y temperatura de estabilidad, hasta este último trabajo de Pet'kov ningún otro autor había postulado la existencia de una nueva fase para el compuesto ZrCr<sub>2</sub>: la fase de Laves C36, estable a temperaturas intermedias, con estructura hexagonal compacta (*hcp*) y prototipo MgNi<sub>2</sub>. Los diagramas de equilibrio más recientes como son los de Arias y Abriata<sup>9</sup>, de H. Okamoto<sup>10</sup>, y de Zeng K. y colab.<sup>11</sup>, indican el rango de existencia y temperaturas de transición para esta fase hexagonal, si bien, en el primero de ellos, los valores no quedan totalmente definidos. Los dos últimos diagramas citados son prácticamente coincidentes y dejan definitivamente

establecidos los rangos de composición y temperatura de estabilidad para cada una de las fases. La fase de alta temperatura corresponde a la C14, la fase intermedia a la C36 y la de baja temperatura a la C15.

A día de hoy siguen existiendo discrepancias en cuanto a ciertos valores característicos del sistema binario Zr-Cr, como es el caso de los valores de composición en que se producen las dos reacciones eutécticas (los diagramas de Arias y Massalski<sup>12</sup> indican unos valores de ~78% y ~18% at. Zr, el de Zeng de ~77% y ~17% at. Zr, y en un reciente estudio realizado por Kanazawa<sup>13</sup>, de ~72% y ~20.5% at. Zr), y el de los límites inferior y superior del rango de solubilidad del compuesto ZrCr<sub>2</sub>.<sup>a</sup>

Bajo estas premisas, creemos que un nuevo estudio del sistema Zr-Cr arrojaría más luz sobre los puntos más conflictivos que el diagrama de fases de este sistema binario presenta. Sin duda, el mayor conocimiento sobre las microestructuras y fases que aparecen en aquellas aleaciones que representan las diferentes zonas del diagrama también ayudará a entender lo que a la postre es el objetivo general de esta Tesis: un mayor conocimiento del compuesto intermetálico ZrCr<sub>2</sub>.

## 3.2 EL DIAGRAMA DE FASES BINARIO Zr-Cr

Los últimos diagramas de fases publicados correspondientes al sistema Zr-Cr coinciden plenamente en cuanto al número y naturaleza de las transformaciones que en ellos se indican, y sólo difieren en pequeña medida, respecto a los valores de temperatura y composición a las que se producen dichas transformaciones. En este capítulo de Tesis se ha tomado como referencia el diagrama de fases publicado por Zeng y colab.<sup>11</sup> (Anexo 3). El conjunto de reacciones y transformaciones que en él aparecen quedan reflejadas en la Tabla 3.1:

---

<sup>a</sup> Debido al estrecho margen de composiciones, así como a los largos tiempos y las altas temperaturas para alcanzar el equilibrio, la zona del diagrama de fases correspondiente al compuesto ZrCr<sub>2</sub> (entre el 31.5% y el 38% at. Zr) ha sido, y sigue siendo, la que mayores controversias y problemas ha generado en el estudio del diagrama de equilibrio de este sistema binario Zr-Cr.

Reacción	Tipo	Composición (% at. Zr)			Temp. (K)
$L \leftrightarrow \beta Zr + \alpha ZrCr_2$	Eutética	77	92	38	1606
$L \leftrightarrow \beta ZrCr_2 + Cr$	Eutética	17	31	2	1861
$\beta Zr \leftrightarrow \alpha Zr + \alpha ZrCr_2$	Eutectoide	98	99.5	36	1108
$\beta ZrCr_2 \leftrightarrow \alpha ZrCr_2 + Cr$	Eutectoide	31	32	1.5	1820
$L \leftrightarrow \gamma ZrCr_2$	Congruente	33.3	33.3		1946
$\alpha ZrCr_2 \leftrightarrow \beta ZrCr_2$	Congruente	33.3	33.3		1846
$\beta Zr \leftrightarrow \alpha Zr$	Alotropica	100	100		1133
$\beta ZrCr_2 \leftrightarrow L + \alpha ZrCr_2$	Metatética	36	56	35	1838
$\gamma ZrCr_2 \leftrightarrow \beta ZrCr_2$	$\zeta?$	$\zeta?$	$\zeta?$		~1913
$L \leftrightarrow \beta Zr$	Fusión	100	100		2123
$L \leftrightarrow Cr$	Fusión	0	0		2193

**Tabla 3.1:** Reacciones en el diagrama de equilibrio del sistema Zr-Cr

La Tabla 3.2 muestra las fases que intervienen en el sistema binario.

Fase	Grupo espacial	Rango de solubilidad (%at. Cr)	Rango de solubilidad (%at. Zr)
Líquido (L)	-	-	-
Sol. Sólid. $\beta Zr(Cr)$	$Im3m$ (bcc)	0 - 8	100 - 92
Sol. Sólid. $\alpha Zr(Cr)$	$P6_3/mmc$ (hcp)	0 - 0.9	100 - 99.1
Laves C14 ( $\gamma ZrCr_2$ )	$P6_3/mmc$ (hcp)	65 - 68	35 - 32
Laves C36 ( $\beta ZrCr_2$ )	$P6_3/mmc$ (hcp)	64 - 69	36 - 31
Laves C15 ( $\alpha ZrCr_2$ )	$Fd-3m$ (fcc)	62 - 68.5	38 - 31.5
Sol. Sólid. Cr(Zr)	$Im3m$ (bcc)	98 - 100	2 - 0

**Tabla 3.2:** Fases de equilibrio del sistema Zr-Cr

Según la Tabla 3.1 las temperaturas a las que son estables las tres fases de Laves quedan establecidas entre 1945 K y 1913 K para la  $\gamma ZrCr_2$  (alta temperatura); 1913 K y 1846 K para la  $\beta ZrCr_2$  (media temperatura); y por debajo de 1846 K para la  $\alpha ZrCr_2$  (baja temperatura).

Cabe señalar que en la publicación de Arias y colab.<sup>9</sup> se indica también la existencia de dos únicas fases metaestables para este sistema binario: la martensítica  $\alpha'$  (hcp)<sup>14</sup> y la fase  $\omega$  (hexagonal)<sup>15</sup>, que resultan tras el templado de la fase  $\beta Zr$  con un contenido por encima del 3% en Cr.

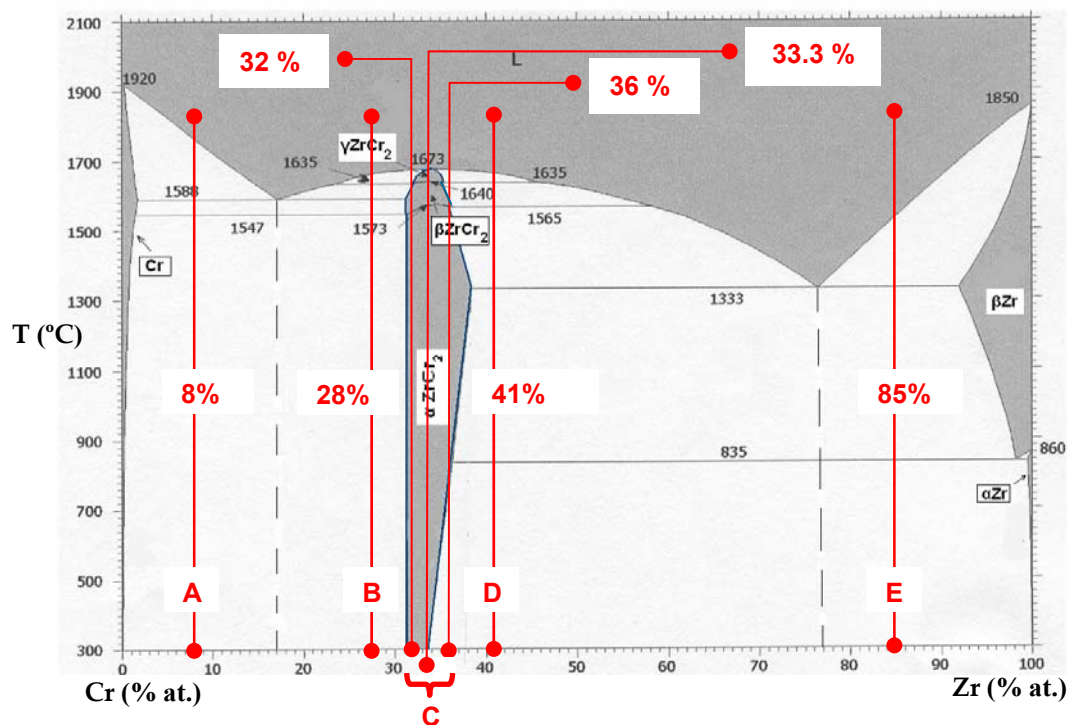
### 3.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN

Para el estudio del diagrama de fases del sistema Zr-Cr que se aborda en este capítulo, inicialmente, se tuvieron en cuenta siete aleaciones, todas ellas representativas de las diferentes zonas de interés de dicho diagrama. Las zonas consideradas fueron:

- Zona A: zona de dos fases (Cr + eutética del lado rico en Cr).
- Zona B: zona de dos fases (eutética +  $ZrCr_2$  del lado rico en Cr).
- Zona C: zona de existencia del compuesto  $ZrCr_2$ .

- Zona D: zona de dos fases ( $\text{ZrCr}_2$  + eutéctica del lado rico en Zr).
- Zona E: zona de dos fases (eutéctica del lado rico en Zr + Zr).

La Figura 3.1 indica la composición nominal de las muestras representativas de cada una de las zonas anteriores sobre el diagrama de fases. Para el estudio de la zona A se tendrán en cuenta las aleaciones sin recocer y recocida Z8 y Z8A; para la zona B, las aleaciones Z28 y Z28A; en la zona C, las aleaciones Z32, Z32A, Z33, Z33A, Z36 y Z36A; en la zona D, las aleaciones Z41 y Z41A; finalmente, en la zona E, las aleaciones Z85 y Z85A.



**Figura 3.1:** Composiciones (% at. Zr) de las aleaciones a estudio.

La Tabla 3.3 muestra la composición nominal de las diferentes aleaciones y sus correspondientes etiquetados. Por motivos de brevedad y claridad, estas etiquetas serán utilizadas a lo largo de este trabajo.

MUESTRAS		Zr (% at.)	Cr (% at.)
sin recocer	recocida		
Z8	Z8A	8	92
Z28	Z28A	28	72
Z32	Z32A	32	68
Z33	Z33A	33.33	66.66
Z36	Z36A	36	64
Z41	Z41A	41	59
Z85	Z85A	85	15

**Tabla 3.3:** Etiquetado y composición nominal de las muestras de Zr-Cr.

Las cinco zonas elegidas para el estudio del sistema binario Zr-Cr tienen un denominador común: el compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$ , bien sea como primera, segunda, o fase única en cada una de ellas.

Los materiales de partida para todas las aleaciones fueron Zr y Cr. Las aleaciones (~ 4g de masa) fueron sintetizadas mediante horno de arco según el procedimiento estándar descrito en el Capítulo 2 de esta Tesis. Cada aleación se dividió en dos mitades mediante una sierra circular de polvo de diamante, manteniendo una de ellas en las condiciones de salida del horno de arco, y sometiendo a la otra mitad a un tratamiento de recocido de homogenización (1540 K, 3 h) en un horno de alta temperatura y condiciones de alto vacío ( $\sim 10^{-3}$  Pa), seguido por un enfriamiento natural hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Todas las muestras se caracterizaron mediante OM, SEM, EDX y XRD, para lo que se utilizaron los microscopios, analizadores y difractómetros indicados en el Capítulo 2. Las muestras Z36 y Z85 también fueron caracterizadas mediante TEM.<sup>b</sup> La preparación de las probetas se llevó a cabo siguiendo las pautas y técnicas indicadas en dicho capítulo.

Con el fin de estudiar de forma más completa la formación y estabilidad de óxidos del tipo  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_c$ , encontrados en algunas de las aleaciones anteriores, se prepararon nuevas muestras de composiciones nominales del 33.3% at. Zr - 66.6% at. Cr y 36% at. Zr - 64% at. Cr, unas, aleadas en las mismas condiciones que las de las muestras utilizadas en el estudio del sistema binario, y otras bajo atmósfera de oxígeno<sup>d</sup>, sobre las que se aplicaron, además de las ya citadas, técnicas de caracterización mediante WDS y XRD sobre polvo. Para este estudio se realizaron nuevos tratamientos de recocido a 973 K, 1173 K, 1373 K y 1573 K, todos ellos de 3 h de duración y enfriamiento natural. Por último, también fueron aleadas bajo atmósfera de Ar y con diferentes cantidades de mischmetal (Mm), muestras con composición nominal 36% at. Zr - 64% at. Cr. El efecto del Mm sobre estas aleaciones será el de reducir el nivel de oxígeno en la matriz de este tipo de aleaciones inhibiendo la formación de óxidos. La Tabla 3.4 resume tanto los materiales de partida utilizados, como las condiciones de aleación en las que se realizó el estudio.

---

<sup>b</sup> El análisis mediante TEM de estas dos muestras se realizará en el Capítulo 4. Aquí, únicamente se expondrán algunos resultados correspondientes a la muestra Z36.

<sup>c</sup> Como se verá secciones posteriores, en ciertas aleaciones Zr-Cr ha sido encontradas partículas de óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  (Sección 3.4.5.1). Este óxido va a ser asociado a los denominados en la literatura  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}$   $\eta$ -carbide type oxide.

<sup>d</sup> Las condiciones de aleación fueron los estándares salvo que la primera hornada se realizó bajo atmósfera de aire a una presión de 1 bar.

aleación	composición	mischmetal	mitch./mat. Base (% at.)	corriente de arco
Z36_mis1	4.19 g de Z36 + 105 mg de Mm.	Ce-La	1.23%	120 A
Z36_mis2	4.17 g de Z36 + 51 mg Mm.	Ce-La	0.6%	120 A
Z36_120	4.19 g de Z36	<b>NO</b>	-	120 A
Z33_mis	4.47 g ZrCr <sub>2</sub> + 103 mg Mm.	Ce-La	1.13%	120 A
Z33	-	<b>NO</b>	-	cond. estándar

**Tabla 3.4<sup>e</sup>:** Etiquetado, materiales base, aditivos, y condiciones de aleación de las muestras utilizadas en el estudio de estabilidad del óxido Zr<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O.

## 3.4 RESULTADOS

### 3.4.1 ZONA DE DOS FASES: Cr(Zr) + eutéctica (Cr+ZrCr<sub>2</sub>)

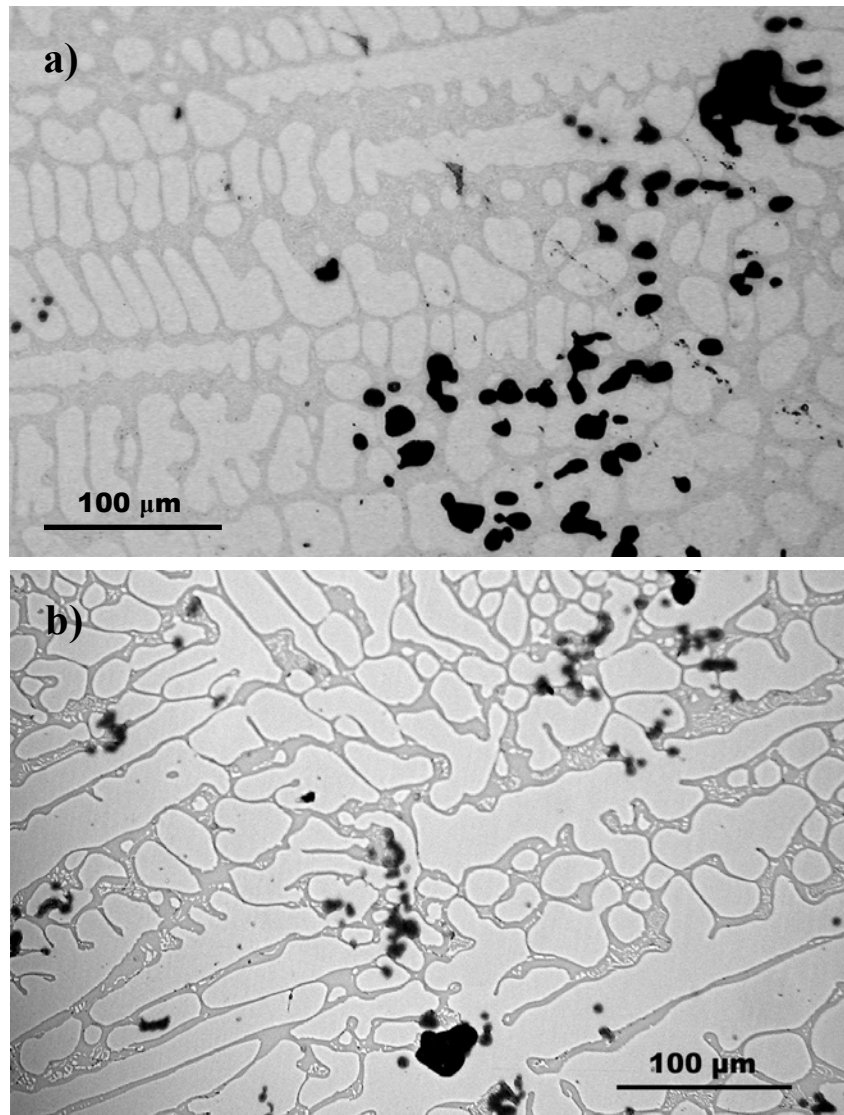
Esta zona de dos fases (Zona A de la Figura 3.1) está limitada por la solución sólida Cr(Zr) con estructura cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*) y solubilidad máxima del 2% at. Zr, y por la mezcla eutéctica Cr(Zr)+ZrCr<sub>2</sub>.

Tanto la aleación sin recocer (Z8) como la recocida (Z8A) presentaron una morfología similar, de aparente compacidad, sin grietas y con muy pocos microporos.

La Figura 3.2 muestra dos imágenes OM representativas de estas dos aleaciones en las que se observa una misma microestructura en ambas. En la Figura 3.2.a se distinguen claramente tanto la solución sólida Cr(Zr) con crecimiento dendrítico (islotes de color claro), como la mezcla eutéctica, Cr(Zr)+ZrCr<sub>2</sub> (color gris), rodeando las dendritas. También en esta figura, se hacen muy evidentes ciertos crecimientos con forma redondeada y tonalidad oscura que, tras el análisis mediante EDX y XRD, fueron asociados al óxido ZrO<sub>2</sub>, con estructura cristalina monoclinica y grupo espacial *P2<sub>1</sub>/c* (#14).

<sup>e</sup> A la hora de etiquetar las muestras, en esta tabla se ha seguido el mismo criterio de identificación que en la Tabla 3.3, con la salvedad de que si a un material base se le ha añadido Mm, entonces la etiqueta incorpora la palabra: *mis*. Si la etiqueta incluye otro número además del identificativo de la composición, su valor indica la corriente de arco utilizada en la fusión de los materiales. Concretamente, en nuestro estudio, y aunque no esté explicitado, todas las muestras en las que se añadió Mm tuvieron que ser aleadas bajo una corriente de 120 A para asegurarnos de que el material fundía totalmente. Esta es la razón por la que, por motivos de comparación, una de las muestras fue aleada a 120 A (Z36\_120).

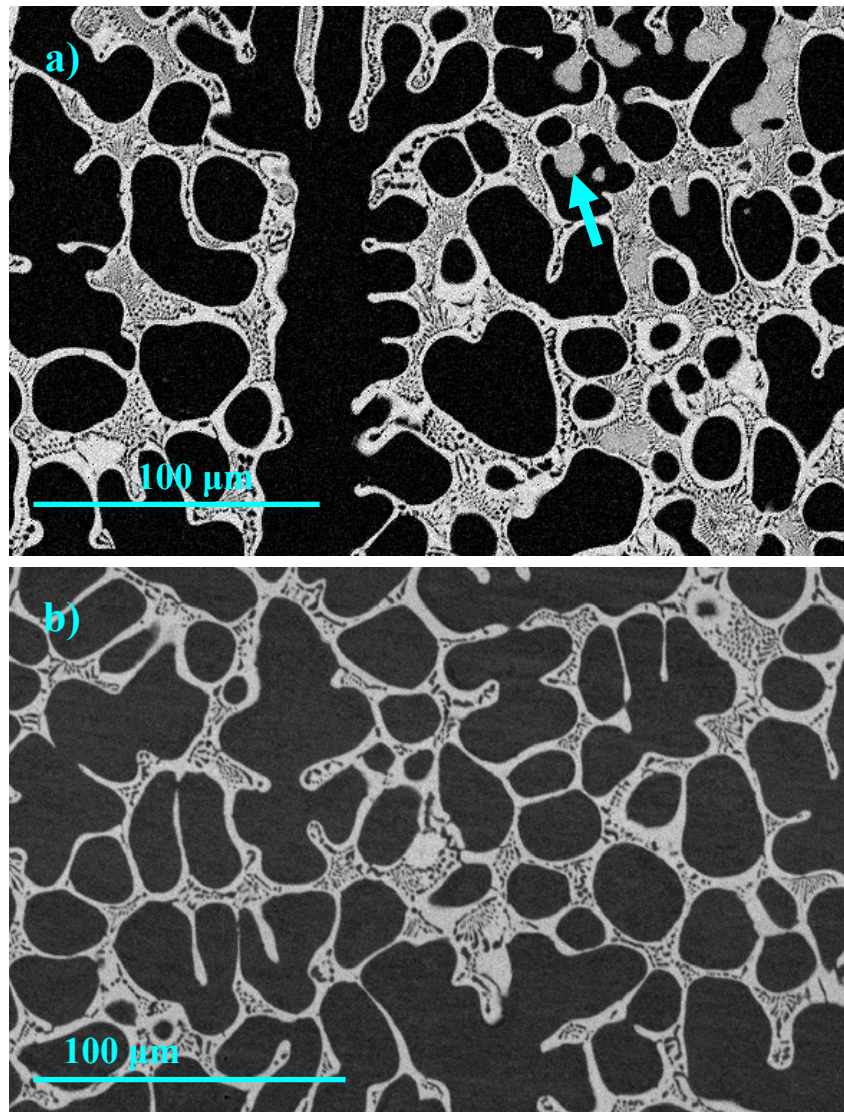




**Figura 3.2:** Imágenes OM de las aleaciones Z8 (a) y Z8A (b).

La imagen OM 3.2.b, con magnificación similar a la anterior, pertenece a la aleación recocida Z8A. En esta figura también se observan los crecimientos dendríticos, la mezcla eutéctica y los crecimientos de óxido detectados en la aleación Z8.

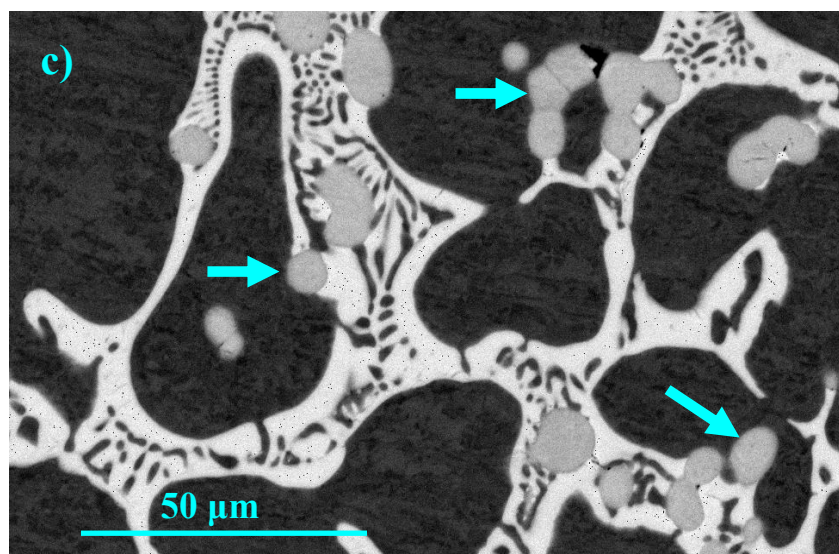
Las Figuras 3.3.a y 3.3.b corresponden a dos imágenes BSE de esas mismas aleaciones. En ellas se observa la solución sólida Cr(Zr) (islotos de tonalidad oscura) y la mezcla eutéctica, mucho mejor definida que en las fotografías OM, formada por Cr(Zr) (punteado oscuro) y  $\text{ZrCr}_2$  (fondo claro). En la Figura 3.3.a también se observan pequeños crecimientos de óxido  $\text{ZrO}_2$  (flecha azul).



**Figura 3.3:** Imágenes BSE de las aleaciones Z8 (a) y Z8A (b).

La Figura 3.4, perteneciente a la aleación recocida, muestra con mayor detalle los citados crecimientos de óxido (flechas azules).

Una primera conclusión que puede extraerse tras la observación de las imágenes OM y SEM de ambas aleaciones es que no existen diferencias microestructurales entre ellas, ya que en todas las imágenes se observan las mismas fases y en una aparente misma proporción.



**Figura 3.4:** Imagen BSE de las aleación Z8A.

Los valores de composición obtenidos mediante EDX<sup>f</sup> en las diferentes fases y microestructuras que aparecen en las aleaciones Z8 y Z8A se indican en la Tabla 3.5. Todos los valores, salvo indicación expresa, se han obtenido seleccionando un área de análisis ajustada al tamaño de la fase o microestructura observada.

compuesto	SIN recocido (Z8)		CON recocido (Z8A)	
	Zr (% at.)	Cr (% at.)	Zr (% at.)	Cr (% at.)
Global <sup>g</sup>	9.5 (8)	90.5 (8)	8 (2)	92 (2)
Matriz. Cr(Zr)	No detectado	100	No detect.	100
Eutéctica (Cr(Zr) + ZrCr <sub>2</sub> )	20.8 (9)	79.2 (9)	20.5 (9)	79.5 (9)
ZrCr <sub>2</sub>	31.6 (8)	68.4 (8)	32.8 (9)	67.2 (9)
Óxido <sup>h</sup> ZrO <sub>2</sub>	Zr (% at.)	O (%at.)	Zr (% at.)	O (%at.)
	32.8 (8)	67.2 (8)	-	-

**Tabla 3.5:** Composición de la aleación y fases de las muestras Z8 y Z8A.

<sup>f</sup> Por mayor comodidad, a partir de aquí, a los valores de composición (% at.) obtenidos tras la caracterización EDX, los denominaremos *composición EDX*.

<sup>g</sup> Se entiende por *Global* a una zona suficientemente grande de la muestra en la que se puede admitir que el valor de composición corresponde a un valor promedio de dicha muestra.

<sup>h</sup> Los resultados de composición obtenidos para este óxido tienen un carácter más cualitativo que cuantitativo ya que el método EDX presenta poca precisión para los elementos ligeros.

Considerando los márgenes de error, los resultados expuestos en esta Tabla 3.5 indican que la composición EDX de las muestras es similar a los valores nominales de partida. Por otro lado, el hecho de que no se detecte Zr en la solución sólida Cr(Zr) podría deberse a que este elemento se encuentre en una proporción por debajo del límite de detección del analizador de EDX utilizado.

La mezcla eutéctica ofrece valores de composición muy semejantes en ambas aleaciones, desviándose ligeramente respecto a los señalados en el diagrama de fases de la Figura 3.1.

La composición del compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$  indica que dicho compuesto es rico en Cr en ambas aleaciones. Este resultado está en acuerdo con lo señalado en el diagrama de fases del sistema.

Por último, los valores de composición correspondientes a los crecimientos de óxido detectados en las aleaciones mediante técnicas de imagen, sugieren que se trata del óxido  $\text{ZrO}_2$ .<sup>j</sup>

La Figura 3.5 muestra los difractogramas XRD de las dos aleaciones. El difractograma de la Figura 3.5.a presenta picos de Bragg que pueden ser relacionados con las fases Cr ( $Im\bar{3}m$ ),  $\alpha\text{ZrCr}_2$  ( $Fd\bar{3}m$ ),  $\beta\text{ZrCr}_2$  ( $P6_3/mmc$ ) y/o  $\gamma\text{ZrCr}_2$  ( $P6_3/mmc$ ). La proporción de intensidades entre los tres picos asociados al Cr indican la existencia de texturas.<sup>k</sup> A modo cualitativo, indicar que la baja intensidad de los picos asociados a las fases de Laves, confirma la escasa abundancia de estas fases en el material. El difractograma de la Figura 3.5.b muestra notables diferencias respecto al anterior. Una de ellas es la aparición de cinco picos muy destacados (marcas cuadradas huecas) asignables a la variante metaestable del cromo: Cr ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>16</sup>. También, el difractograma sugiere la existencia de otros óxidos de Zr y Cr: el óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $R\bar{3}c$ )<sup>17</sup>; el  $\text{Cr}_3\text{O}$  ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>18</sup>; los óxidos  $\text{CrO}_2$  y  $\text{CrO}_{0.87}$ , con estructuras cristalográficas tetragonal y cúbica ( $Fm\bar{3}m$ )<sup>19</sup>, respectivamente; por último, el óxido  $\text{ZrO}_2$  con estructura monoclinica  $P2_1/c$ <sup>20</sup>. Respecto a las fases de Laves sólo son perceptibles los picos a  $\sim 35^\circ$  y  $\sim 42^\circ$ , asignables a la fase  $\alpha\text{ZrCr}_2$  (C15). Por otro lado, las intensidades relativas de los picos correspondientes al Cr también sugieren textura en el material.

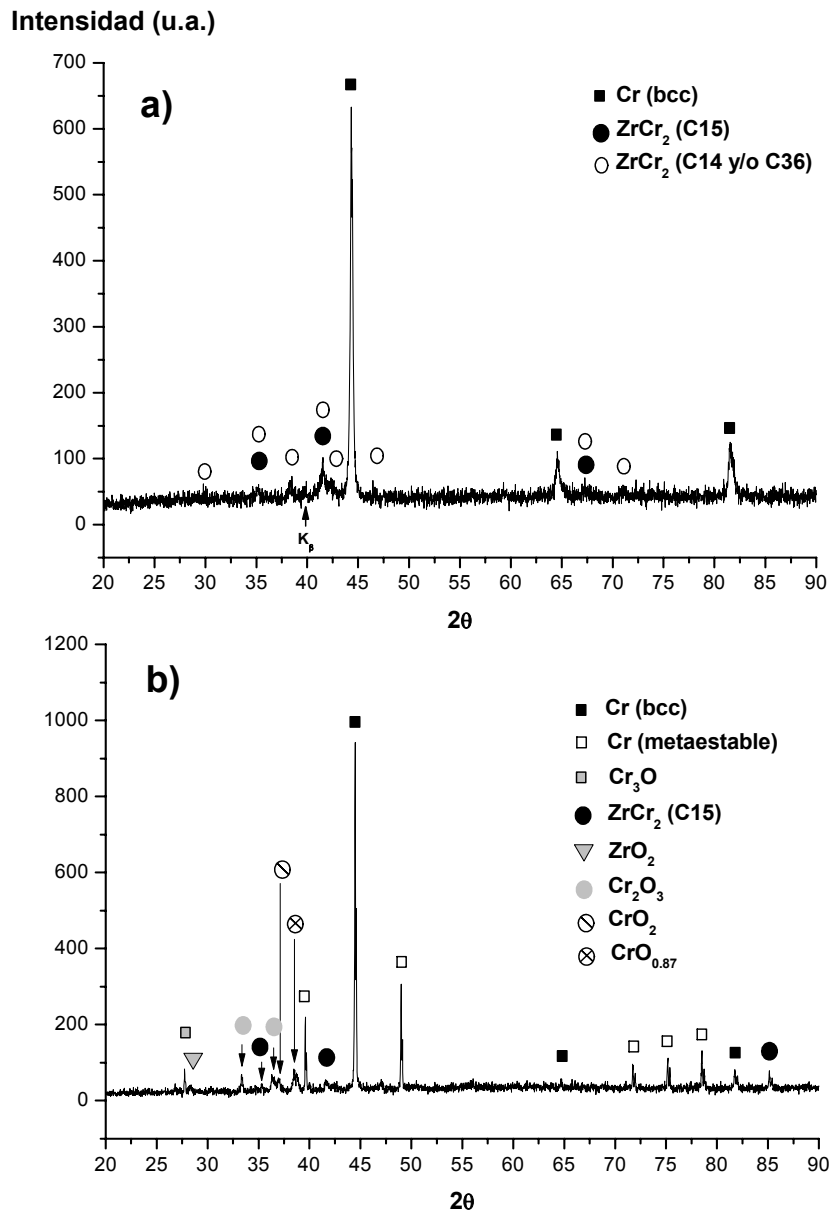
---

<sup>i</sup> La cifra entre paréntesis que acompaña a los valores de composición corresponde o al error intrínseco del instrumento, o a la desviación estándar de las medidas. Esta notación se utilizará a partir de ahora en todas las tablas.

<sup>j</sup> Los valores de composición se obtuvieron de la muestra Z8. En la Z8A los crecimientos fueron observados pero no analizados.

<sup>k</sup> Los análisis XRD fueron realizados sobre material en volumen.

<sup>l</sup> Los picos mas significativos de esta estructura también coinciden con los de la variante metaestable del Cr ( $Pm\bar{3}m$ ).



**Figura 3.5:** Difractogramas XRD de las aleaciones Z8 (a) y Z8A (b)..

### 3.4.2 ZONA DE DOS FASES: *eutéctica* ( $\text{Cr}+\text{ZrCr}_2$ ) + $\text{ZrCr}_2$ .

Esta zona se encuentra entre la mezcla eutéctica  $\text{Cr}(\text{Zr})+\text{ZrCr}_2$  y el compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$  (Zona B de la Figura 3.1). Para el análisis se eligió una aleación con composición nominal 28% at. Zr y 72% at. Cr, de la que se obtuvieron las muestras Z28 (sin recocer) y Z28A (recocida).

Las muestras Z28 y Z28A presentaron una morfología caracterizada por la presencia de grietas y pequeños poros. La Figura 3.6 corresponde a la muestra sin recocer y que también es representativa de la recocida.

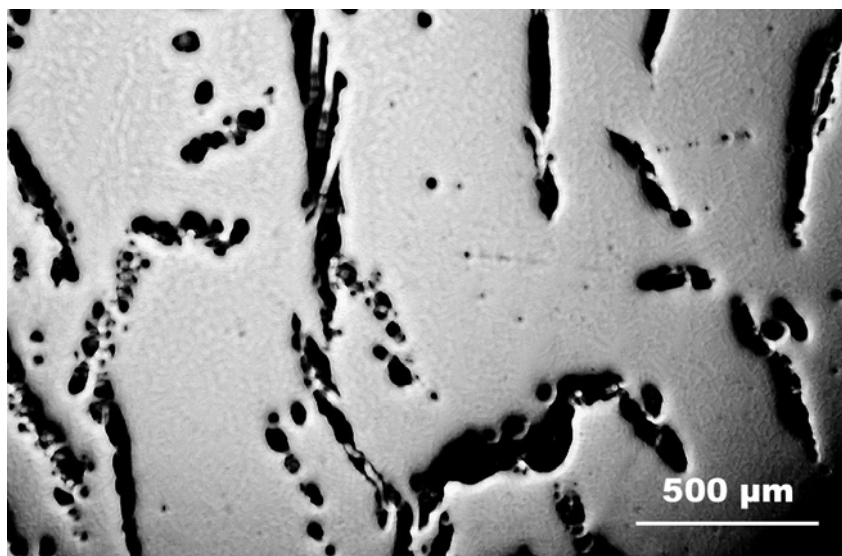


Figura 3.6: Fotografía OM de las aleación Z28.

Las imágenes BSE de la Figura 3.7 ofrecen detalle de la microestructura de las muestras Z28 y Z28A. En ambas aleaciones se aprecian abundantes zonas de mezcla eutéctica  $\text{Cr}(\text{Zr})+\text{ZrCr}_2$  (islotes con punteado oscuro), la matriz de  $\text{ZrCr}_2$  (tonalidad gris claro) y unos crecimientos de tamaño no uniforme con tonalidad gris oscuro (flechas azules) que, tras caracterización mediante EDX, resultaron ser partículas de óxido  $\text{ZrO}_2$ .

En la Tabla 3.6 se indican los valores de composición EDX de las distintas fases que conforman la microestructura de las muestras Z28 y Z28A. Un primer resultado es que la composición global de las dos muestras es prácticamente coincidente, y, teniendo en cuenta el margen de error indicado, puede decirse que ese valor coincide también con el nominal de partida. La composición de la matriz ( $\text{ZrCr}_2$ ) en las dos aleaciones es similar, presentando un valor próximo al esperado según el diagrama de fases (~31.5% at. Zr). La composición de la eutéctica se obtuvo tras analizar 15 zonas diferentes de mezcla homogénea,



resultando unos valores (~19.5% at. Zr) algo mayores que el indicado en el diagrama de fases (~17% at. Zr).

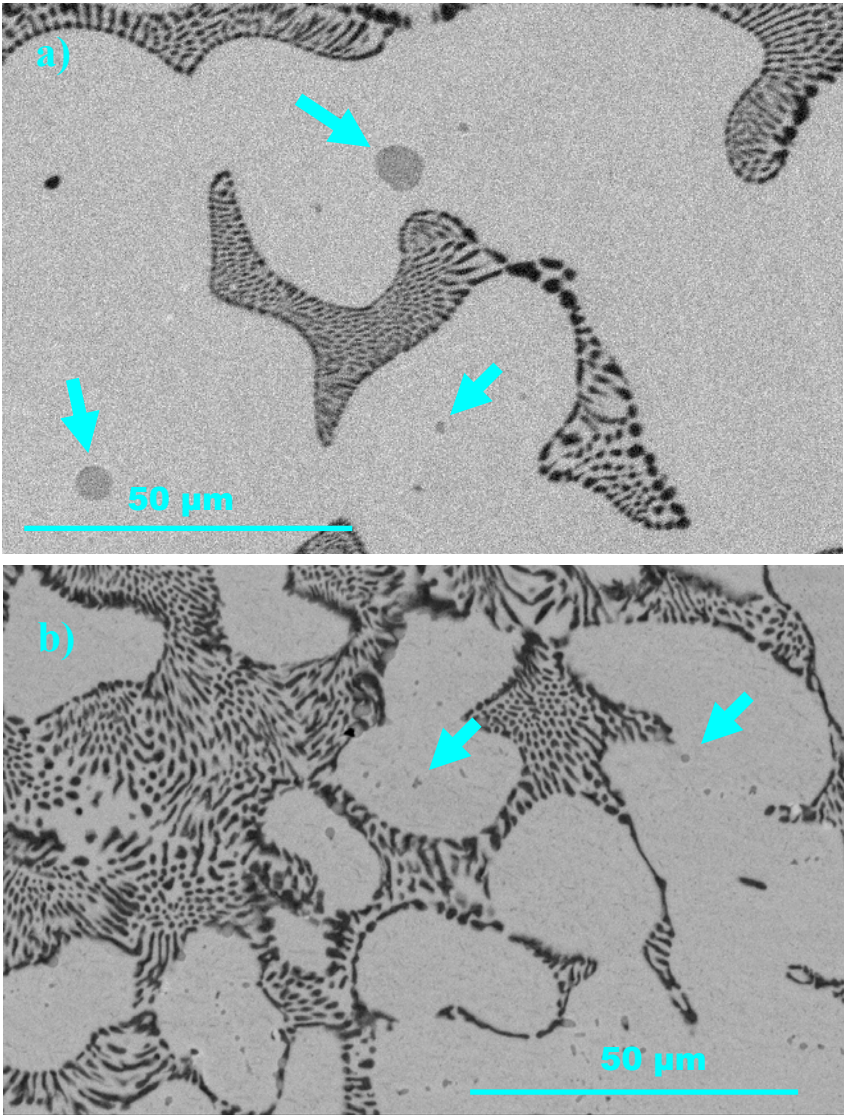


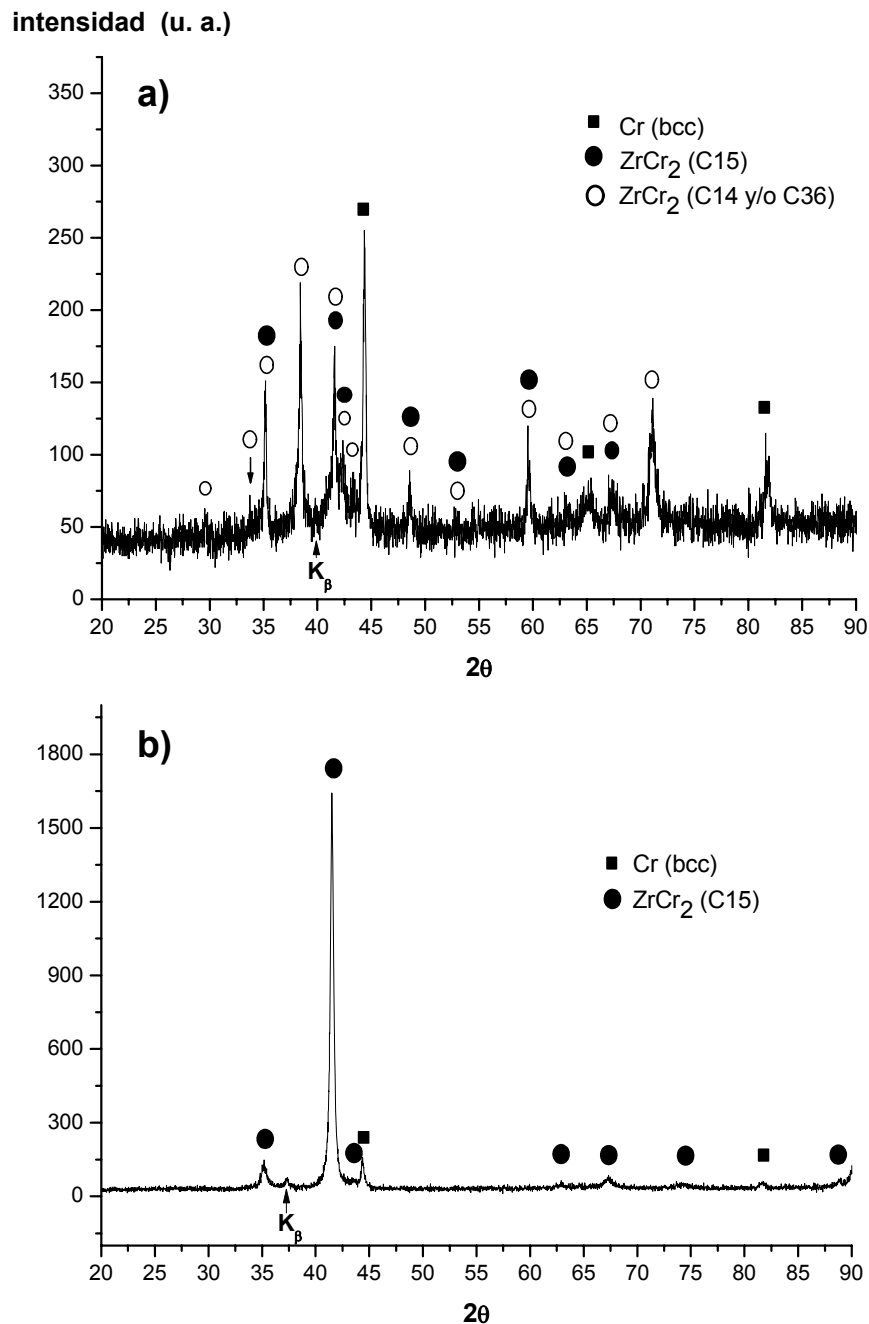
Figura 3.7: Imágenes BSE de las aleaciones Z28 (a) y Z28A (b).

compuesto	SIN recocido (Z28)		CON recocido (Z28A)	
	Zr (% at.)	Cr (% at.)	Zr (% at.)	Cr (% at.)
Global	28.7 (8)	71.3 (8)	28.8 (8)	71.2 (2)
Matriz (ZrCr <sub>2</sub> )	32.5 (8)	67.5 (8)	32.5 (8)	67.5 (8)
Eutética (Cr(Zr) + ZrCr <sub>2</sub> )	19.8 (8)	80.2 (9)	19.3 (9)	80.7 (9)
Óxido ZrO <sub>2</sub>	Zr (% at.)	O(%at.)	Zr (% at.)	O(%at.)
	31.2 (8)	68.8 (8)	33.9 (8)	66.1 (8)

Tabla 3.6: Composición de la aleación y fases de las muestras Z28 y Z28A.

Los valores de composición de los crecimientos de óxido en las dos muestras sugieren una estequiometría  $\text{ZrO}_2$ . Este resultado hay que considerarlo con cautela debido a que las partículas son muy pequeñas y, también, como se advirtió en el Capítulo 2, las limitaciones derivadas de aplicar la técnica EDX hacen que no se puede cuantificar con precisión la concentración de O en este tipo de compuestos.

La Figura 3.8 muestra los difractogramas correspondientes a ambas aleaciones.



**Figura 3.8:** Difractogramas de las aleaciones Z28 (a) y Z28A (b).

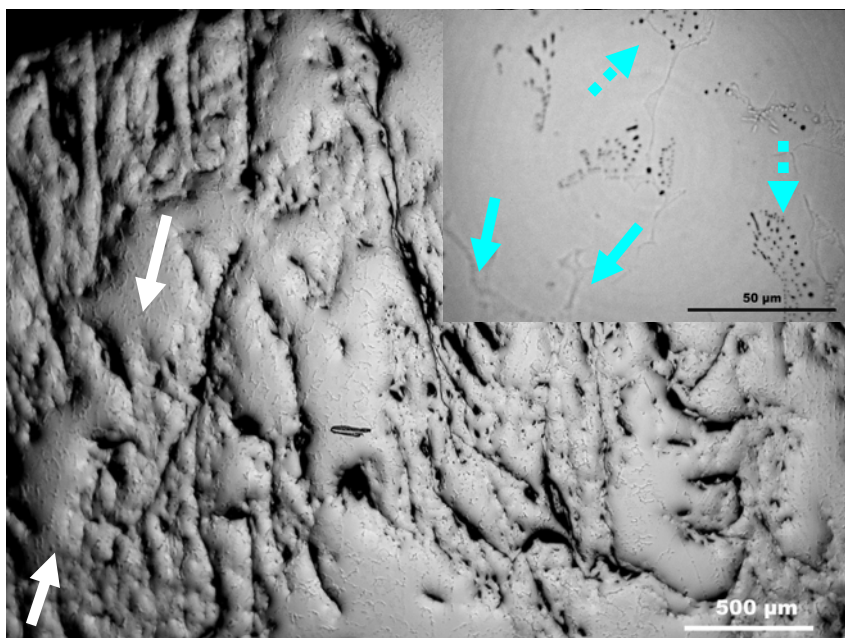


El difractograma 3.8.a, perteneciente a la aleación sin recocer, indica que en el material coexisten Cr y  $ZrCr_2$ . Las intensidades relativas de los picos más significativos del Cr indican texturas en el material. Por otro lado, los picos a  $\sim 38.3^\circ$  y  $\sim 71^\circ$  sugieren la presencia de las fases hexagonales de Laves en la aleación. El difractograma de la muestra recocida (Figura 3.8.b) resulta más sencillo de interpretar ya que los picos que aparecen pueden relacionarse directamente con la fase cúbica de Laves  $\alpha ZrCr_2$  y con Cr (*bcc*). De nuevo, la relación de intensidades de los picos, vuelve a indicar texturas en la muestra.

En los difractogramas anteriores no aparecen picos que puedan ser relacionados con el óxido  $ZrO_2$ , detectado en los análisis mediante SEM y EDX, lo que hace pensar que se encuentra en una baja proporción en las muestras.

### 3.4.3 ZONA DE EXISTENCIA DEL COMPUESTO $ZrCr_2$ . Lado rico en Cr

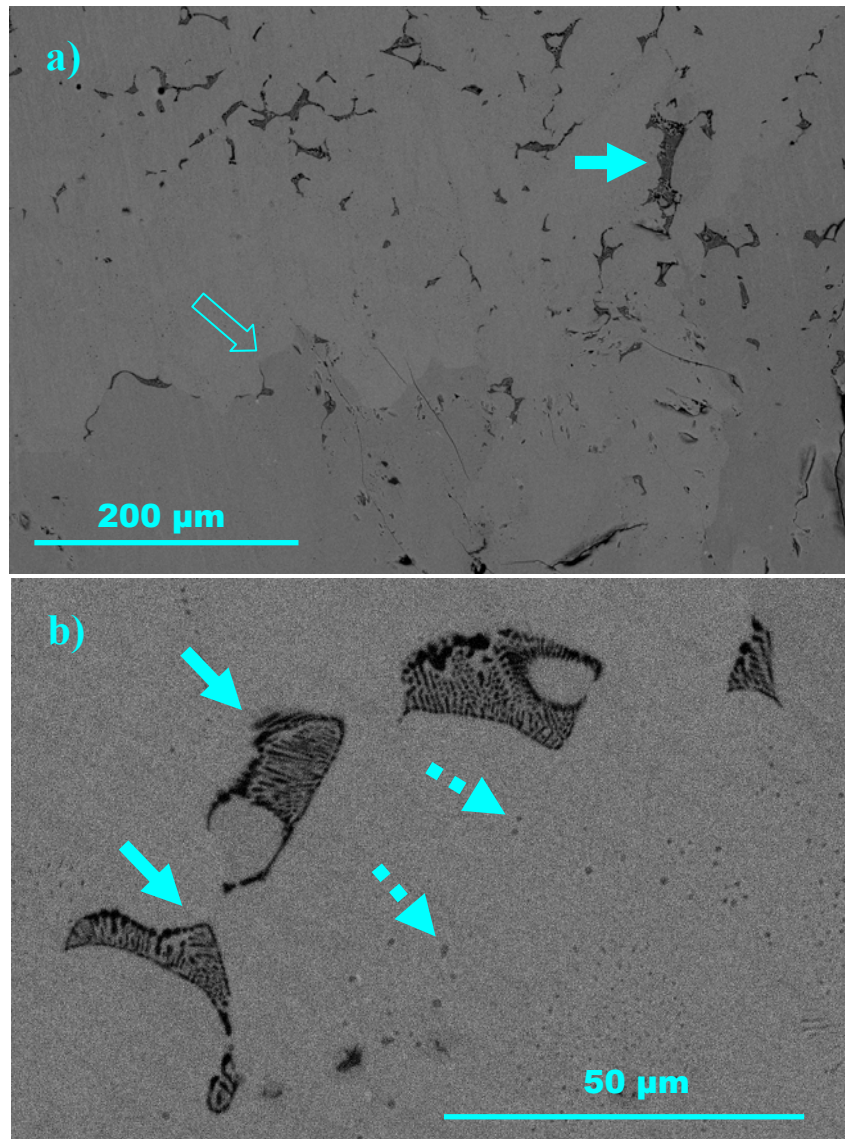
Esta zona de una sola fase (zona C de la Figura 3.1) está representada por la aleación sin recocer Z32 y la recocida Z32A. El análisis mediante OM mostró para ambas una morfología caracterizada por multitud de grietas y poros distribuidos por todo el volumen, especialmente en la Z32. La Figura 3.9 corresponde a una imagen OM de una extensa zona de esta última aleación. Además de las grietas y poros, también se observa en la figura la aparición de cierta rugosidad o textura (flechas blancas) sugiriendo microestructura en el material.



**Figura 3.9:** Fotografías OM de la aleación Z32.

En la imagen superior derecha de la Figura 3.9 se observa con mayor grado de magnificación dicha microestructura: la matriz formada por el compuesto  $\text{ZrCr}_2$  (tonalidad gris clara); la mezcla eutéctica (tonalidad gris intermedio -flechas azules macizas-); y agrupaciones de microporos (tonalidad oscura -flechas azules discontinuas-).

Mayor detalle ofrecen las imágenes BSE de la Figura 3.10, pertenecientes a la misma aleación Z32.

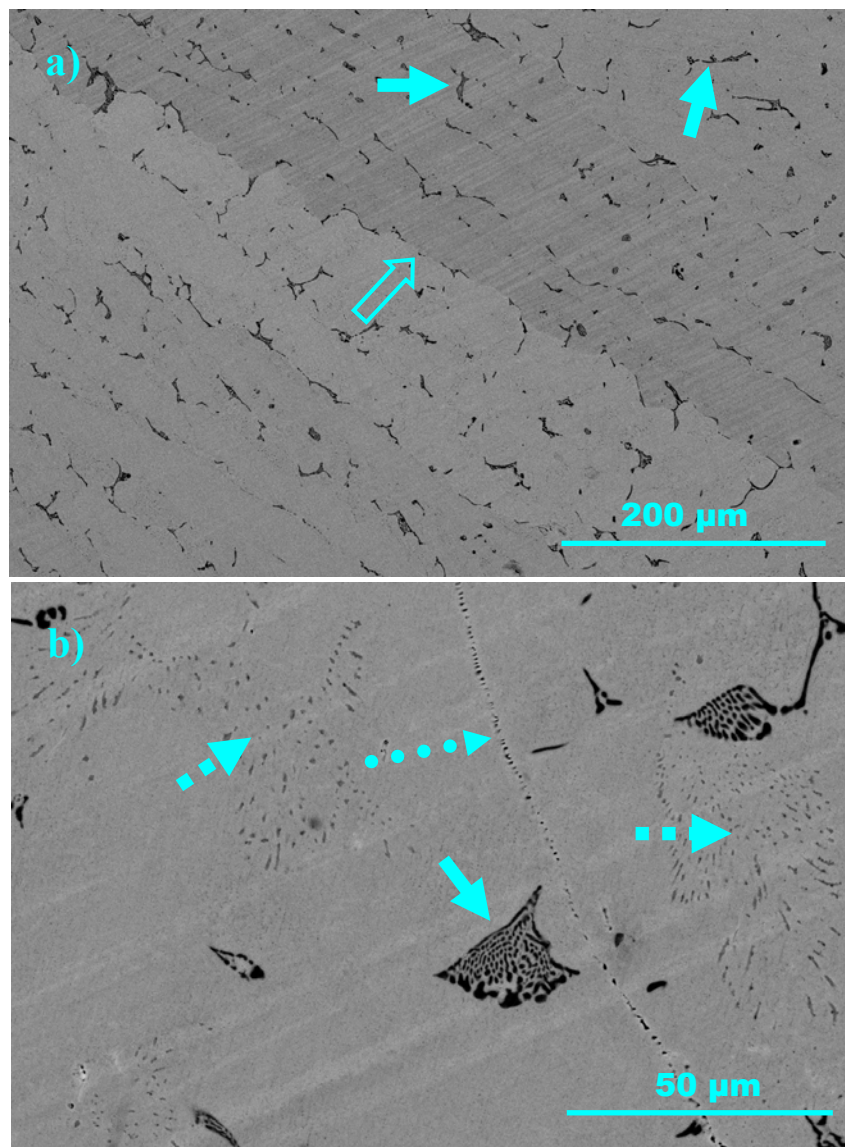


**Figura 3.10:** Micrografías BSE de la aleación Z32.

La Figura 3.10.a muestra la distribución de la mezcla eutéctica  $\text{Cr}(\text{Zr})+\text{ZrCr}_2$  (flecha maciza azul) sobre la matriz de  $\text{ZrCr}_2$  (tonalidad gris). En dicha matriz se observan dos tonalidades de grises, indicando fronteras de grano de cristales de  $\text{ZrCr}_2$  con distintas orientaciones cristalográficas (flecha

azul hueca). La imagen BSE de la Figura 3.10.b posee mayor magnificación que la anterior, y en ella pueden observarse con mayor precisión las zonas de mezcla eutéctica y grupúsculos de microporos (flechas discontinuas).

La Figura 3.11 muestra dos imágenes BSE pertenecientes a la aleación recocida Z32A. En ambas se observan las mismas microestructuras que en la aleación sin recocer.



**Figura 3.11:** Micrografías BSE de la aleación Z32A

La Figura 3.11.a muestra la distribución de mezcla eutéctica sobre la matriz de  $\text{ZrCr}_2$  (flechas azules macizas), y también una clara frontera de grano (flecha azul hueca). En la imagen 3.11.b, de mayor detalle, se observa la mezcla eutéctica (flecha azul maciza) y los grupúsculos de microporos (flecha

discontinua de punteado cuadrado). Además, en esta última figura también se observa una línea o traza de puntos (flecha azul discontinua de punteado redondo) que podría asociarse a defectos generados por el paso de una dislocación (núcleo) en su desplazamiento por el cristal (la línea de la dislocación saldría del plano de la fotografía).

Al igual que en las aleaciones anteriores, tras análisis de imagen mediante OM y SEM, puede concluirse que el tratamiento de recocido no cambia la microestructura en este tipo de aleación, manteniéndose las mismas fases y en similares proporciones

La Tabla 3.7 muestra los valores de composición EDX de las fases presentes en las aleaciones Z32 y Z32A.

compuesto	SIN recocido (Z32)		CON recocido (Z32A)	
	Zr (% at.)	Cr (% at.)	Zr (% at.)	Cr (% at.)
Global	32.5 (8)	67.5 (8)	32.0 (8)	67.0 (8)
Matriz (ZrCr <sub>2</sub> )	32.6 (8)	67.4 (8)	32.5 (8)	67.5 (8)
Eutética (Cr(Zr) + ZrCr <sub>2</sub> )	18 (2)	82 (2)	19 (2)	81 (2)

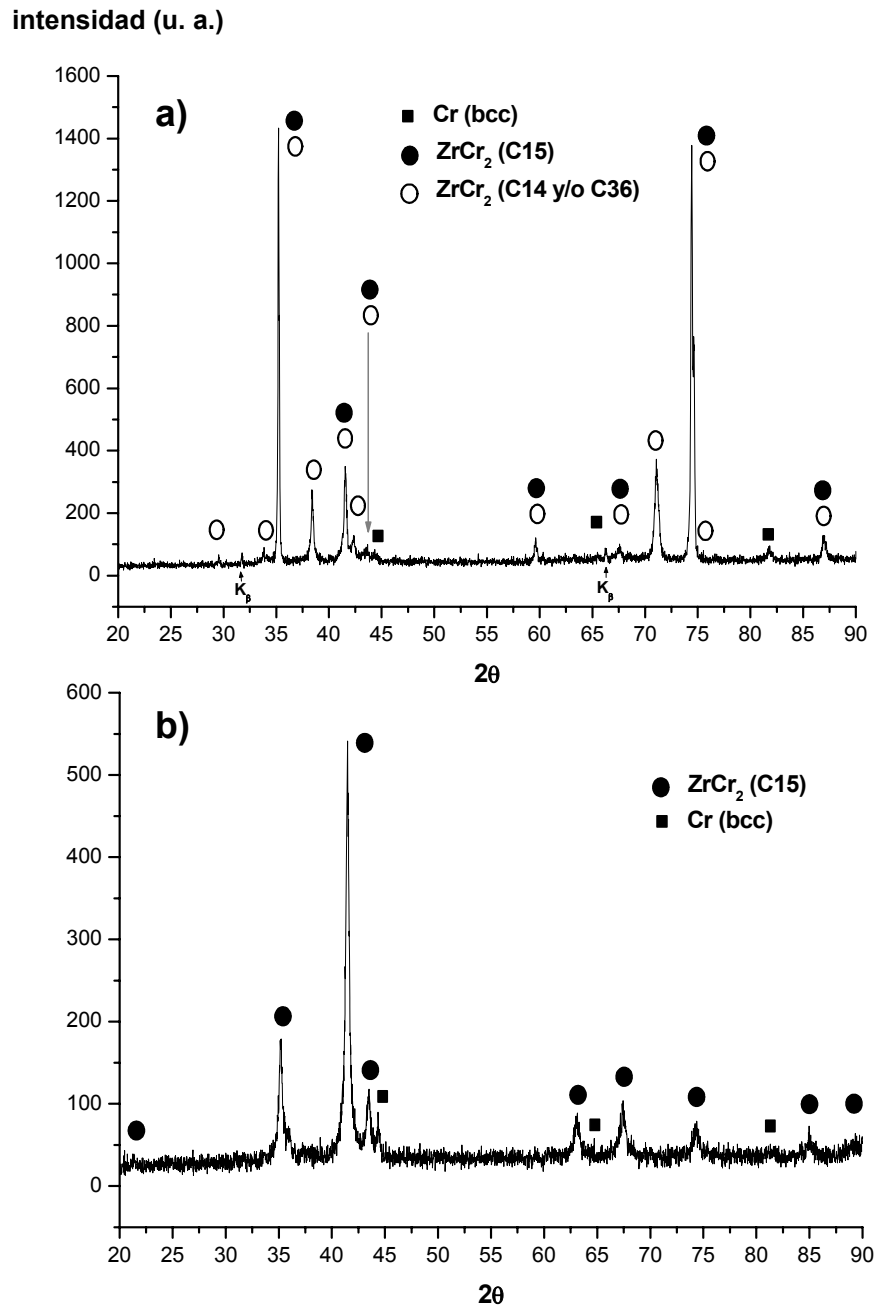
**Tabla 3.7:** Composición de la aleación y fases de las muestras Z32 y Z32A.

Un primer resultado que se obtiene de los valores indicados en la tabla es que ninguna de las dos muestras difiere en composición respecto su valor nominal de partida. Considerando los márgenes de error, tampoco existen diferencias entre ambas muestras en cuanto a los valores de composición de la matriz (ZrCr<sub>2</sub>) se refiere. Estos valores quedan definidos dentro del rango de solubilidad del compuesto intermetálico (lado rico en Cr) indicado en el diagrama de fases. Un último resultado es que la composición de la mezcla eutética es prácticamente equivalente en las dos aleaciones y su valor se aproxima al señalado en el diagrama de fases.

La Figura 3.12 muestra los difractogramas XRD de las dos aleaciones. El difractograma de la Figura 3.12.a indica la existencia en la aleación de las fases de Laves (C15 y/o C14 y/o C36<sup>m</sup>), y Cr. La relación de intensidades para las reflexiones de Bragg a ~35.2° y ~74.5° indica texturización en el compuesto ZrCr<sub>2</sub> (en la dirección [1 1 0] si se considera la fase cúbica de Laves, o en la dirección [1 1 -2 0] si se consideran las hexagonales). En el difractograma correspondiente a la aleación recocida Z32A (Figura 3.12.b) sólo aparecen picos asociables a la fase cúbica de Laves C15 y al Cr. Por las intensidades relativas de los picos del

<sup>m</sup> Aparece un pico exclusivo de la fase C36 en ~33.8°.

difractograma, en esta aleación recocida los efectos de texturización son menos evidentes que en la aleación sin recocer.



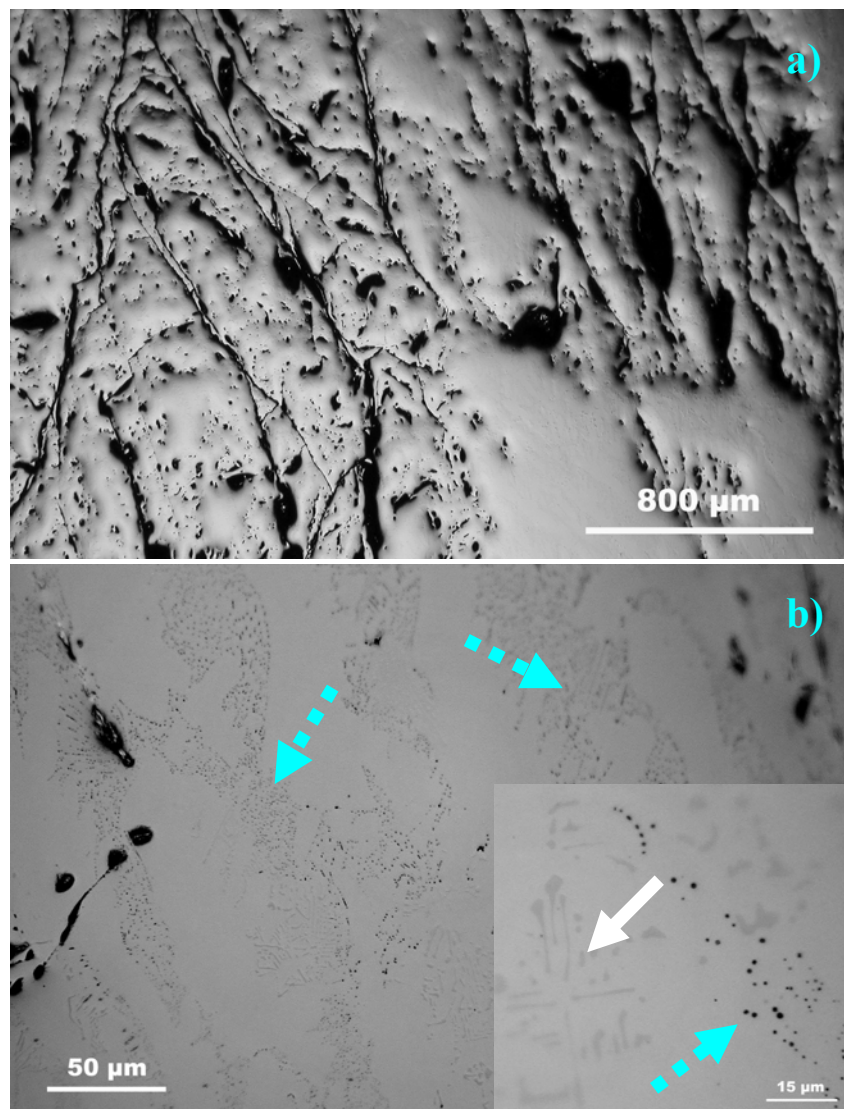
**Figura 3.12:** Patrones de difracción de las aleaciones Z32 (a) y Z32A (b).



#### 3.4.4 ZONA DE EXISTENCIA DEL COMPUESTO $ZrCr_2$ . Zona estequiométrica

Para el estudio de esta zona se consideraron las aleaciones Z33 y Z33A con composición nominal del 33.33% at. Zr - 66.66% at. Cr (zona C de la Figura 3.1). Según lo indicado en el diagrama de fases, para este valor de composición, en las aleaciones sólo existirá el compuesto intermetálico  $ZrCr_2$  en todas o algunas de sus tres variedades polimórficas, C14 ( $\gamma ZrCr_2$ ), C36 ( $\beta ZrCr_2$ ) y C15 ( $\alpha ZrCr_2$ ), como consecuencia de las reacciones congruentes  $L \leftrightarrow \gamma ZrCr_2$ ,  $\gamma ZrCr_2 \leftrightarrow \beta ZrCr_2$  y  $\beta ZrCr_2 \leftrightarrow \alpha ZrCr_2$ , respectivamente.

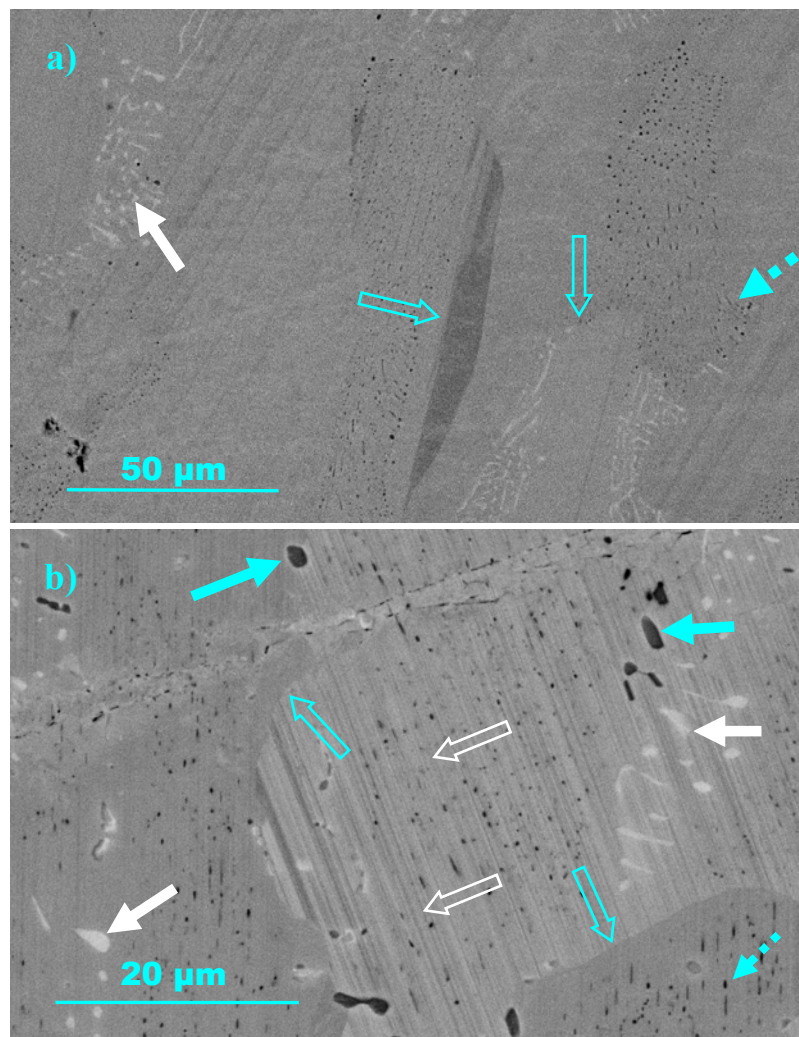
Las Figuras 3.13.a y 3.13.b muestran dos imágenes OM pertenecientes a la aleación sin recocer Z33.



**Figura 3.13:** Imágenes OM de la aleación Z33.

En la imagen de la Figura 3.13.a se observa una morfología caracterizada por abundantes grietas y poros sugiriendo fragilidad. La misma morfología también fue observada mediante OM en la aleación recocida Z33A. La Figura 3.13.b, de mayor magnificación que la anterior, muestra una microestructura formada por una matriz de  $\text{ZrCr}_2$  (tonalidad gris) y numerosas zonas caracterizadas por grupúsculos de microporos (flechas azules discontinuas). Las agrupaciones de microporos se hacen aún más perceptibles al observar la imagen de detalle de la Figura 3.13.b (esquina inferior derecha). En esta última imagen también se observan crecimientos dendríticos de tonalidad más oscura que la matriz (flecha blanca continua) y que, tras ser analizados mediante EDX resultaron tener una composición rica en Zr. Estos crecimientos también fueron observados en la muestra recocida Z33A.

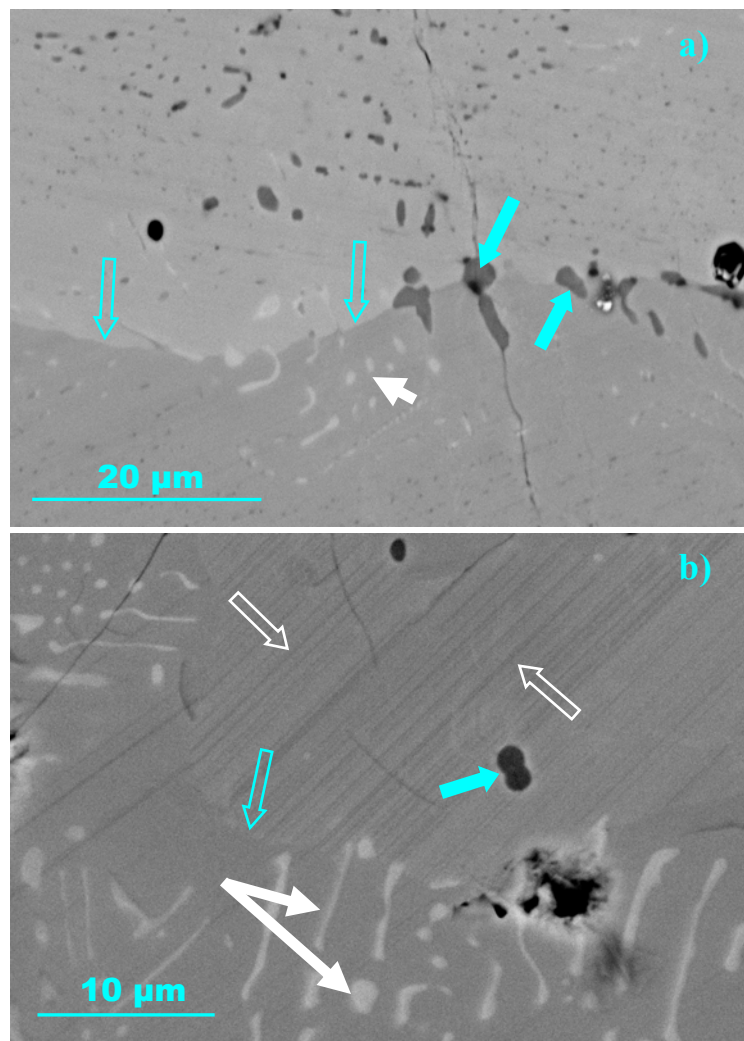
La Figura 3.14 muestra dos imágenes BSE pertenecientes a la aleación sin recocer Z33.



**Figura 3.14:** Fotografías BSE correspondientes a la muestra Z33.

En ambas imágenes se observan microporos (flechas azules discontinuas), crecimientos ricos en Zr (flechas blancas macizas) y fronteras de grano (flechas azules huecas). La imagen 3.14.b, de mayor magnificación que la 3.14.a, ofrece buen detalle microestructural, mostrando, además, crecimientos con tonalidad oscura (flechas azules macizas) que tras ser analizados mediante EDX fueron asociados a partículas de óxido  $\text{ZrO}_2$ , y un denso interlineado en algunos granos cristalinos (flechas blancas huecas). Este efecto de interlineado está asociado a la presencia de maclas y/o defectos de apilamiento, característicos de estructuras cristalinas compactas (*hcp* y *fcc*).

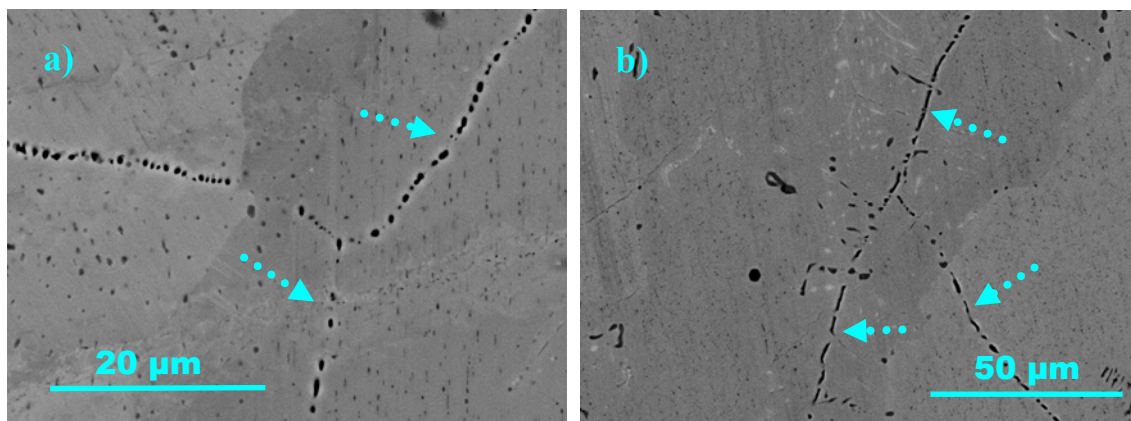
La aleación recocida Z33A muestra la mismas fases y microestructuras que la aleación sin recocer (Figuras 3.15.a y 3.15.b), pudiéndose observar fronteras de grano, crecimientos ricos en Zr, partículas de óxido y efectos de maclado (todas ellas indicadas con el mismo tipo de marcas que en la figura anterior).



**Figura 3.15:** Fotografías BSE correspondientes a la muestra Z33A.



La Figura 3.16 muestra dos imágenes BSE pertenecientes, también, a la aleación recocida Z33A. En ambas imágenes se observan, además de las fronteras de grano (variación en el tono de color entre granos), una serie de trazas o líneas de microporos que, como se comentó en la sección anterior, podrían atribuirse a defectos originados por el paso de dislocaciones a través del material (flechas azules discontinuas de puntos).



**Figura 3.16:** Imágenes BSE de la aleación Z33A.

La Tabla 3.8 muestra los resultados del análisis de composición mediante EDX correspondientes a las dos aleaciones.

compuesto	SIN recocido (Z33)		CON recocido (Z33A)	
	Zr (% at.)	Cr (% at.)	Zr (% at.)	Cr (% at.)
Global	33.7 (8)	66.3 (8)	33.8 (8)	66.2 (8)
Matriz (ZrCr <sub>2</sub> )	33.0 (8)	67.0 (8)	33.6 (8)	66.4 (8)

**Tabla 3.8:** Composición de la aleación y fases de las muestras Z33 y Z33A.

Según la tabla anterior, los valores de las composiciones globales en ambas muestras apenas difieren de los valores nominales de partida. Tampoco existen diferencias notables en lo referente a la composición de la matriz (ZrCr<sub>2</sub>). Teniendo en cuenta los márgenes de error indicados, el valor de composición para ambas muestras se acerca al estequiométrico.

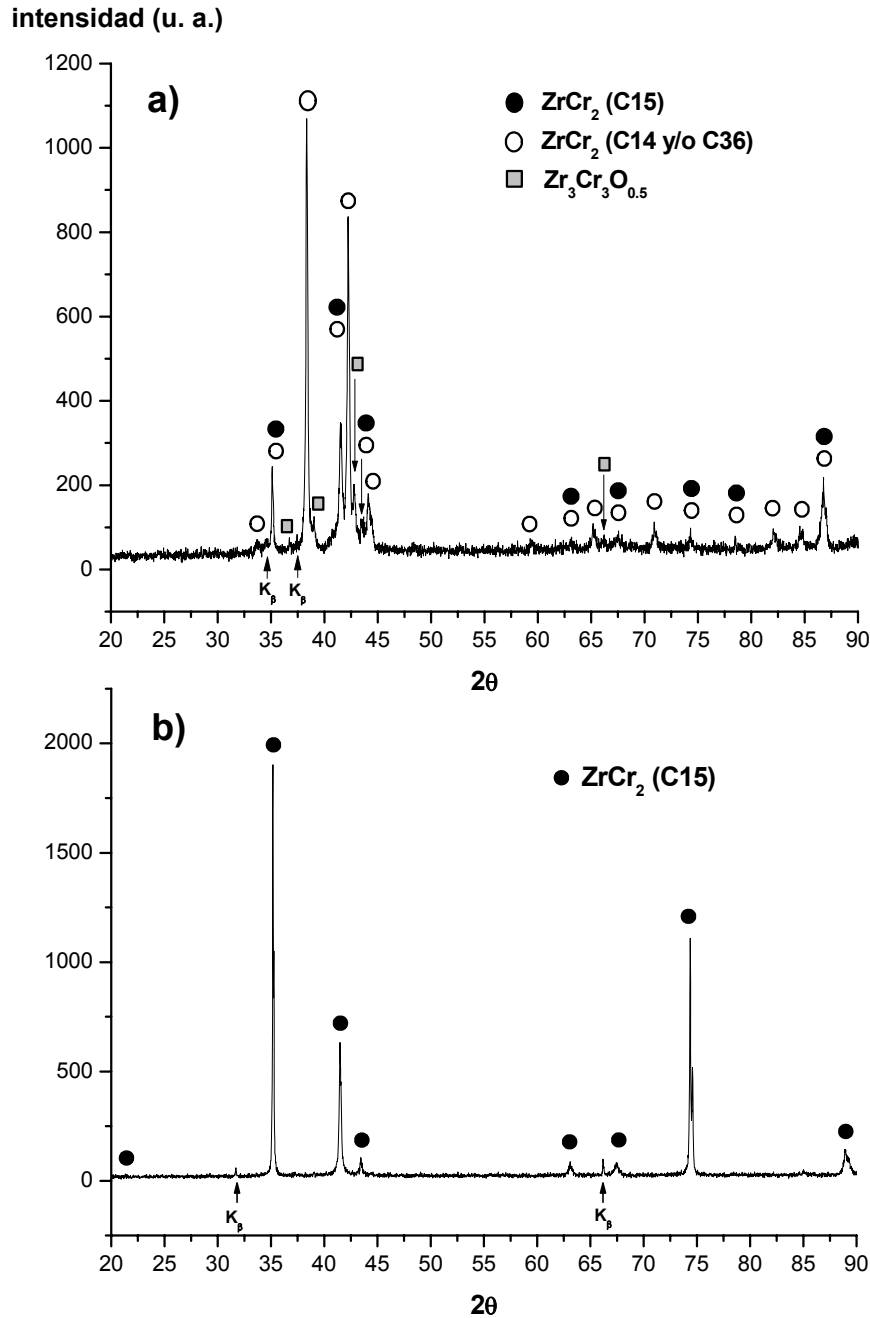
Con el fin de comprobar si el contraste de tonalidades entre diferentes granos de la matriz (Figuras 3.14, 3.15 y 3.16) se debía a diferencias composicionales, se llevaron a cabo nuevos análisis EDX, indicando una composición del 33.9 (8)% at. Zr, para las zonas de tono claro, y del 33.8 (8)% at. Zr para las zonas de tono oscuro. Considerando estos resultados, la variación

de tonalidad no puede asignarse a cambios de composición en los diferentes granos sino más bien a diferencias de orientación cristalográfica entre ellos. Esta última afirmación sirve también para asociar a efectos de maclado el interlineado que presentan algunos granos, y es que entre bandas adyacentes también se aprecian diferencias de tonalidad (Figuras 3.14.b y 3.15.b).

Finalmente, es conveniente indicar que debido a la limitación resolutive del analizador EDX, fue imposible determinar de forma precisa los valores de composición de los dos tipos de partículas observadas en las imágenes de la Figuras 3.14 y 3.15; aun así, se puede afirmar, que aquellas que presentaban morfología dendrítica (tonalidad clara) poseían alta concentración de Zr con una baja concentración de oxígeno (posible solución sólida  $\text{Zr(O)}$ ); las de morfología irregular y tonalidad oscura, poseían una proporción de Zr y de O tal que podrían ser asignadas al óxido  $\text{ZrO}_2$ .

La Figura 3.17 muestra los difractogramas correspondientes a las dos aleaciones. El difractograma de la Figura 3.17.a indica la presencia de las fases cúbica y/o hexagonales de Laves. La relación de intensidades de las reflexiones a  $\sim 38.3^\circ$  (plano (1 0 -1 3) si se considera la C14, o (1 0 -1 6) si se considera la C36) y a  $\sim 42.2^\circ$  (plano (2 0 -2 1) si se considera la C14, o (2 0 -2 2) si se considera la C36) indican la existencia de textura en las fases de Laves hexagonales. Un hecho a destacar en este mismo difractograma es la presencia de cuatro nuevos picos a  $\sim 36.2^\circ$ ,  $\sim 39.1^\circ$ ,  $\sim 42.7^\circ$  y  $\sim 66.3^\circ$ , no observados en las aleaciones estudiadas anteriormente. En la Sección 3.4.5 de este Capítulo 3 y lo largo de esta Tesis, se demostrará que dichos picos pertenecen al óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ .

Respecto a la aleación sometida a tratamiento de recocido, el difractograma de la Figura 3.17.b indica que en ella sólo existe fase cúbica C15, al mismo tiempo que también muestra efectos de texturización según la dirección [1 1 0]. Es también destacable que en este patrón no aparecen los picos relacionados con el óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ , lo que, en un principio, puede hacer pensar que este óxido se desestabiliza con tratamientos de recocido a altas temperaturas.

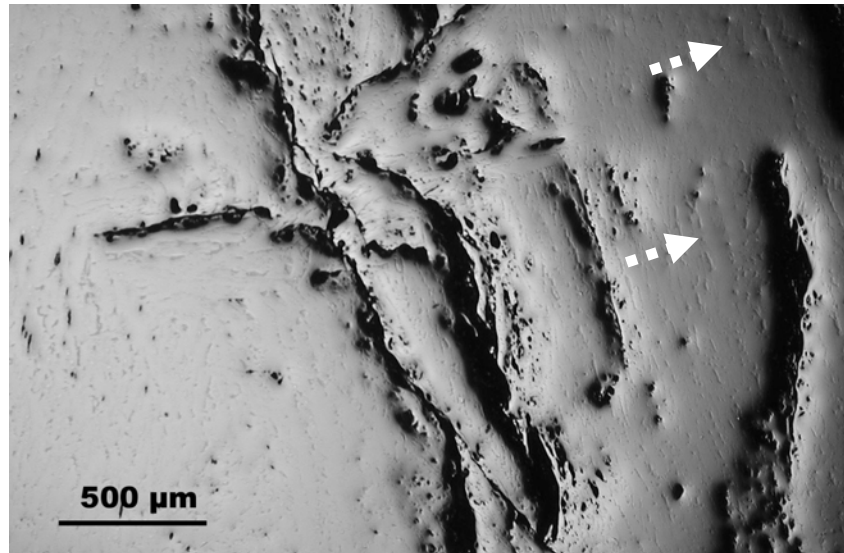


**Figura 3.17:** Patrones de difracción de las aleaciones Z33 (a) y Z33A (b).

### 3.4.5 ZONA EXISTENCIA DEL COMPUESTO $\text{ZrCr}_2$ . Lado rico en Zr

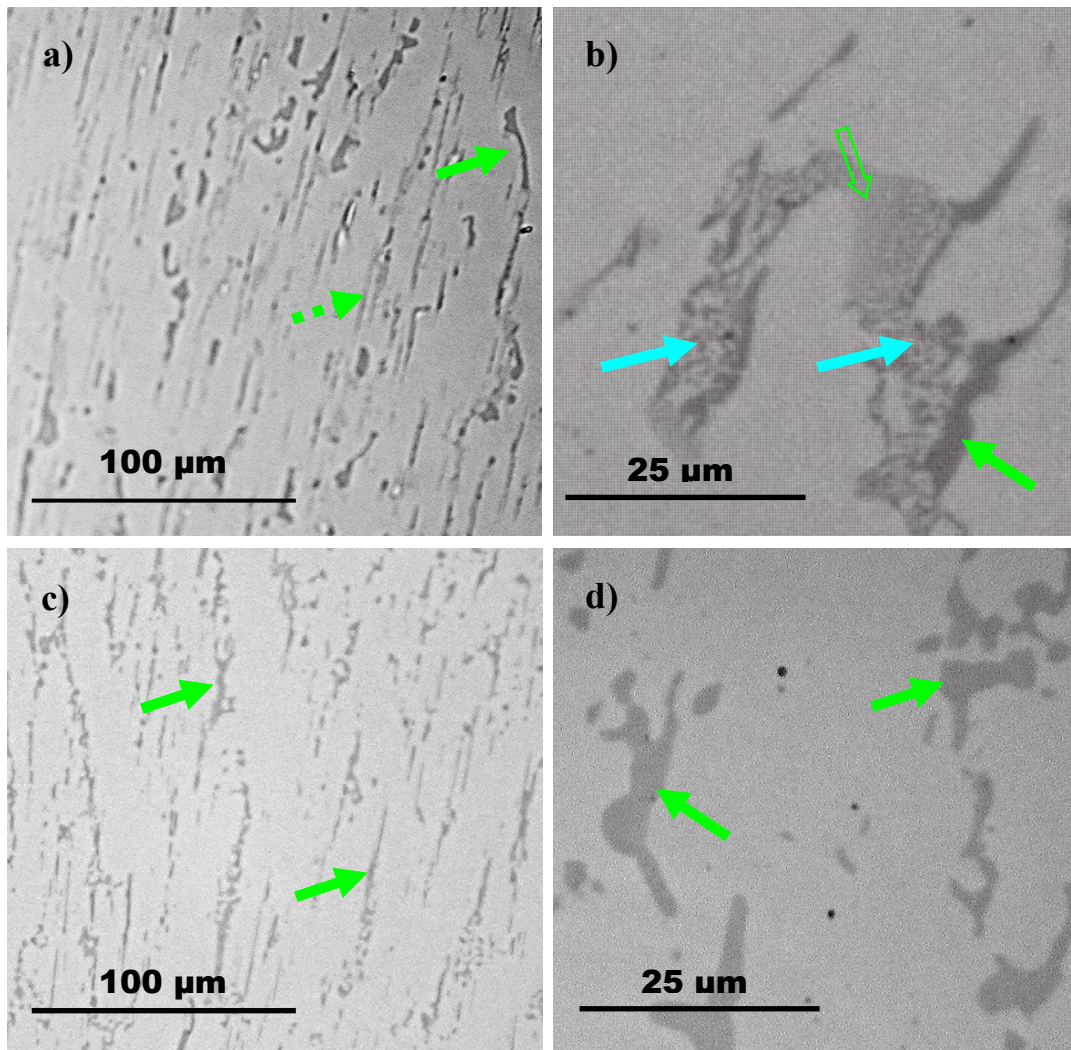
Las aleaciones representativas de esta zona fueron la Z36 y Z36A, con composición nominal de partida 36% at. Zr - 64% at. Cr (zona C de la Figura 3.1). Al igual que todas las aleaciones con composición dentro del rango de existencia del compuesto  $\text{ZrCr}_2$ , la morfología de estas dos muestras se caracterizó por la existencia de abundantes grietas y poros.

La imagen OM de la Figura 3.18 pertenece a la aleación Z36 y es también representativa de la aleación Z36A. En esta imagen, además de las citadas grietas y poros, se observan pequeñas hendiduras o depresiones superficiales, sugiriendo también microestructura en el material (flechas blancas discontinuas).



**Figura 3.18:** Imagen OM de la aleación Z36.

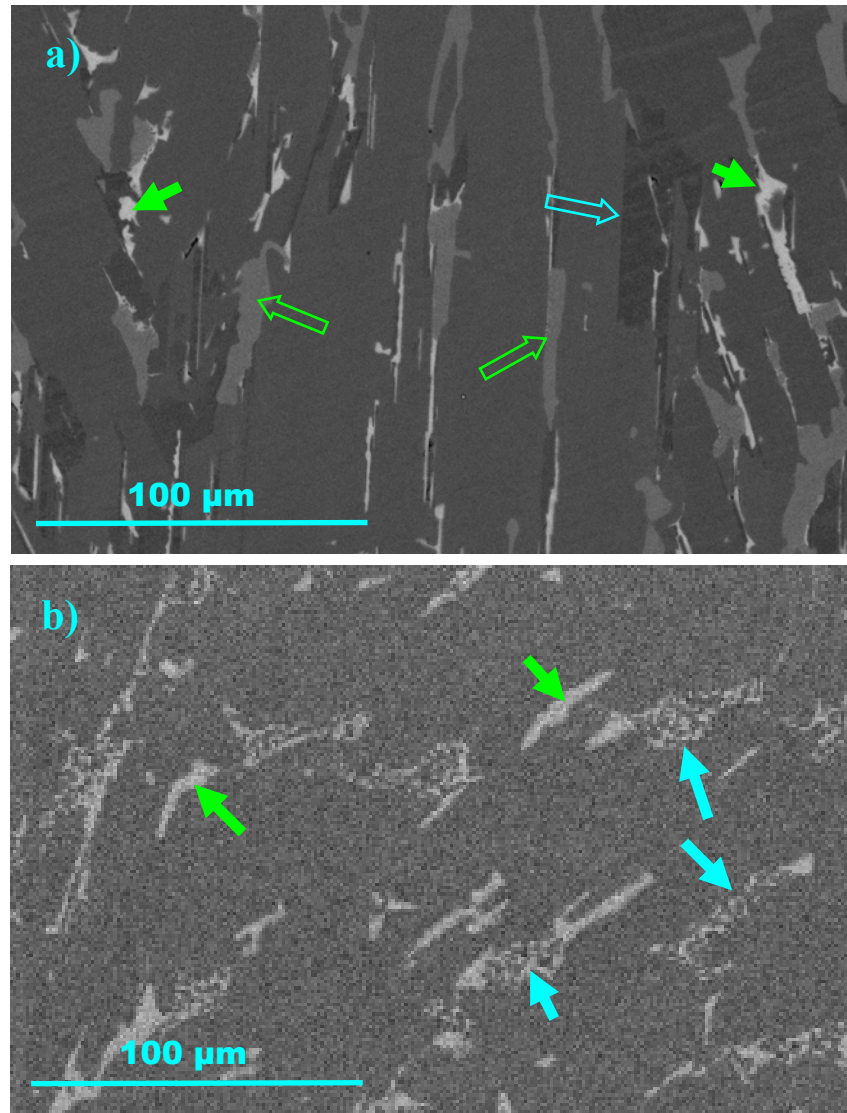
La Figura 3.19 está formada por cuatro imágenes OM pertenecientes a las muestras Z36 (3.19.a y 3.19.b) y Z36A (3.19.c y 3.19.d). En la imagen 3.20.a se aprecian diferentes partículas o crecimientos (tonos gris intermedio –flecha verde discontinua- y oscuro –flecha verde continua-) sobre la matriz de  $\text{ZrCr}_2$  (tono gris claro). La imagen 3.20.b ofrece mayor detalle y en ella se pueden diferenciar tres tipos de crecimientos diferentes: unos, aparentemente homogéneos, con morfología irregular y tonalidad oscura (flecha verde maciza); otros, también irregulares, de aspecto homogéneo y tonalidad clara (flecha verde hueca); y unos últimos con aspecto de mezcla eutéctica muy heterogénea (flechas azules macizas). Por el contrario, las fotografías OM pertenecientes a la aleación recocida Z36A indican un único tipo de crecimiento en forma de partículas de aspecto homogéneo sobre la matriz (imágenes 3.20.c y 3.20.d –flechas verdes macizas-).



**Figura 3.19:** Imágenes OM de las aleaciones Z36 (a y b) y Z36A (c y d).

El análisis de imagen mediante SEM ofrece mayor información microestructural de las dos aleaciones. Efectivamente, en la imagen BSE de la Figura 3.20.a se observan con gran claridad las fronteras de grano de los cristales de  $\text{ZrCr}_2$  mediante un cambio brusco de tonalidad en la matriz (flecha azul hueca); también son muy evidentes ciertos crecimientos de morfología irregular y apariencia homogénea (flechas verdes huecas); por último, se observan crecimientos de Zr con tonalidad muy clara (flechas verdes macizas). En la imagen BSE de la Figura 3.20.b se observa la matriz (tonalidad oscura), zonas dispersas de mezcla eutéctica muy heterogénea (flechas azules macizas) y algunos precipitados de Zr (flechas verdes macizas). De nuevo, resulta destacable la ausencia de los crecimientos de tono gris intermedio y aspecto homogéneo observados en la Figura 3.20.a. Sobre este tipo de precipitados se

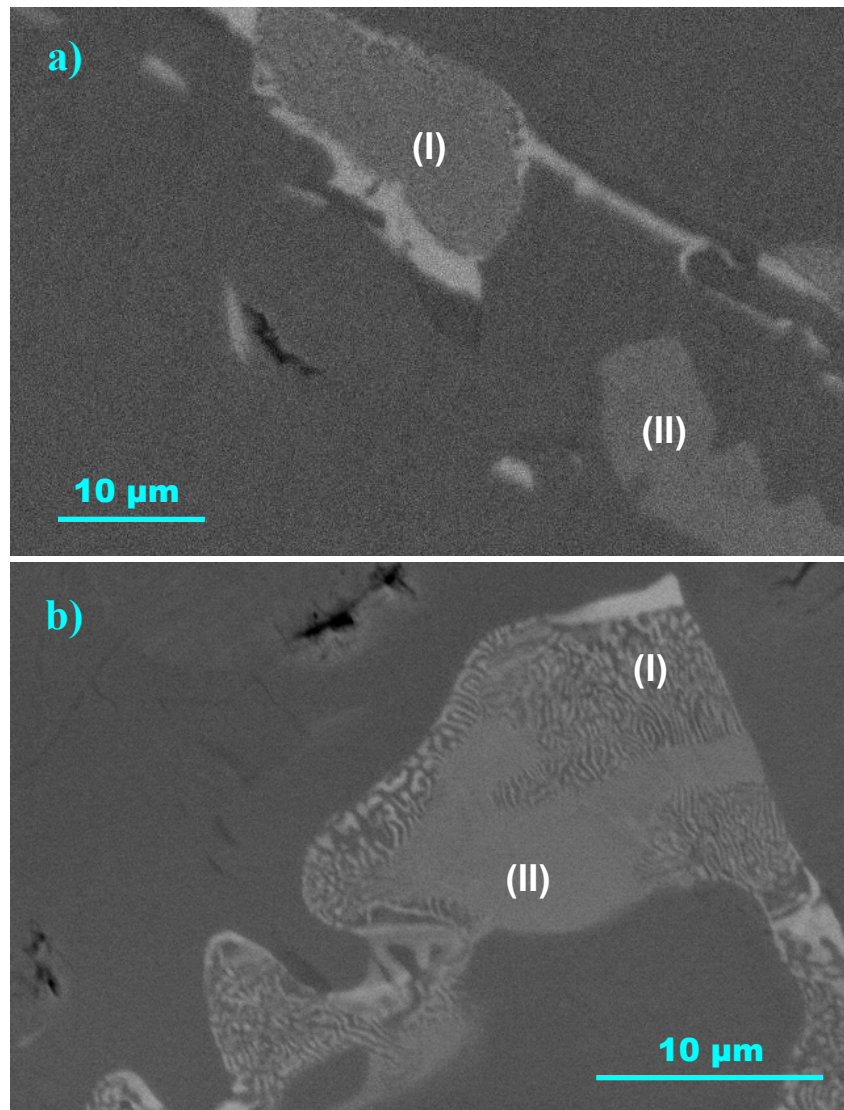
tomaron imágenes de mayor detalle. Las Figuras 3.21.a y 3.21.b, correspondientes a la aleación sin recocer, muestran tres crecimientos de este tipo.



**Figura 3.20:** Fotografías BSE de las aleaciones Z36 (a) y Z36A (b).

En la Figura 3.21.a se observa una formación con aspecto de fina mezcla (marca (I)), y un crecimiento de tonalidad gris intermedio y aspecto muy homogéneo (marca (II)). La Figura 3.21.b resulta peculiar en cuanto a que en un mismo crecimiento se observan dos zonas totalmente diferenciadas, una de ellas es representativa de la mezcla anteriormente descrita, y la otra de las partículas con aspecto homogéneo.





**Figura 3.21:** Fotografías BSE de la aleación Z36.

El hecho de que tras repetidas observaciones no se hayan encontrado partículas de aspecto homogéneo en la muestra Z36A (únicamente se observa en ella  $\text{ZrCr}_2$  como fase principal y Zr como segunda fase), indicaría que en la imagen de la Figura 3.21.b se ha captado un momento del proceso en el que dichas partículas se transforman en las fases  $\text{ZrCr}_2$  y Zr (mezcla eutéctica).

El análisis de composición mediante EDX de las diferentes fases y microestructuras observadas en las aleaciones Z36 y Z36A se resume en la Tabla 3.9.

compuesto	SIN recocido (Z36)			CON recocido (Z36A)		
	Zr (% at.)	Cr (% at.)		Zr (% at.)	Cr (% at.)	
Global	36.9 (8)	63.1 (8)		36.9 (8)	63.1 (8)	
Matriz (ZrCr <sub>2</sub> )	Zr (% at.)	Cr (% at.)	O (% at.)	Zr (% at.)	Cr (% at.)	O (% at.)
	34.2 (8)	65.8 (8)	-	34.4 (8)	65.6 (8)	-
Crecimientos Homogeneos	43 (2)	42.0 (2)	15 (3)	-	-	-
Zr	76 (8)	6 (8)	18 (8)	79 (13)	7 (8)	14 (16)

**Tabla 3.9:** Composición de la aleación, fases y microestructura de las muestras Z36 y Z36A.

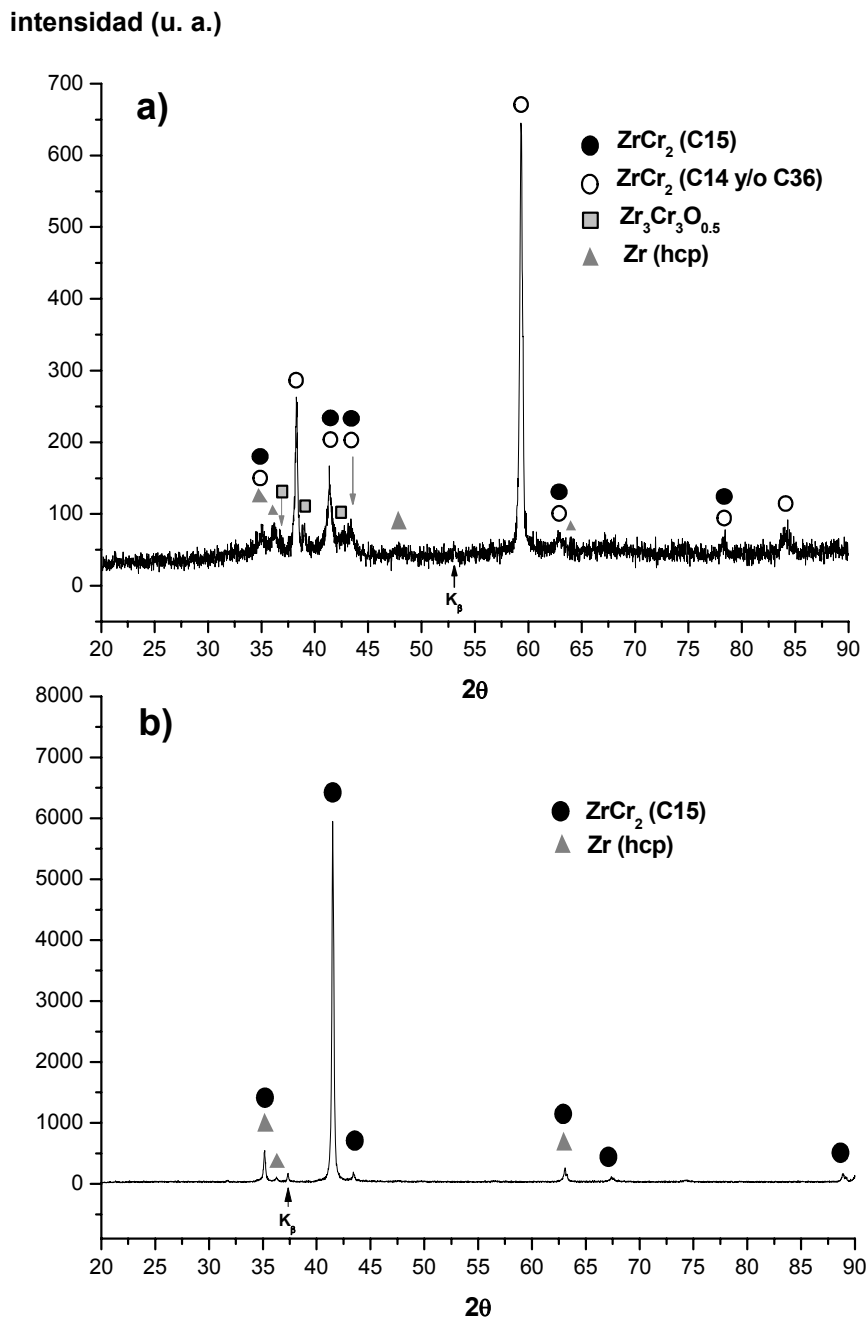
Los valores de composición global en las dos aleaciones son coincidentes y, teniendo en cuenta los márgenes de error, similares a los nominales de partida. La composición de la matriz de ambas muestras se encuentra dentro del rango de solubilidad del compuesto ZrCr<sub>2</sub>, más concretamente, en la frontera correspondiente al lado rico en Zr. Al igual que en aleaciones anteriores no se detectó oxígeno en la matriz de la aleación. Sin embargo, en los crecimientos homogéneos observados en la muestra sin recocer Z36 (marca (II) en la Figura 3.21) aparece oxígeno en una proporción, respecto al Zr y Cr, tal que podrían ser relacionados con un óxido de tipo A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O (detectado anteriormente mediante XRD en la muestra Z33). También aparece oxígeno asociado a los crecimientos de Zr observados en las dos muestras. Los valores de desviación señalados en la tabla indican que existe una gran variación en cuanto a las concentraciones de Zr, Cr y O según las distintas zonas de los precipitados de Zr consideradas en el análisis.

Por último, indicar que la tabla no ofrece valores de composición para la mezcla eutéctica ZrCr<sub>2</sub>+Zr(Cr). Esto se debe a que en la muestra sin recocer no aparecieron zonas de mezcla eutéctica claramente definidas (Figura 3.20.a), y en la muestra recocida no se encontraron zonas con una distribución de fases lo suficientemente homogénea como para considerar el análisis fiable (Figura 3.20.b).

La Figura 3.22 muestra los difractogramas correspondientes a las dos aleaciones. El difractograma 3.22.a indica que en la muestra sin recocer, al menos, la matriz está formada por una de las fases hexagonales de Laves, pudiendo también coexistir con ellas la fase cúbica C15. También en este patrón, aparecen picos que pueden asociarse al óxido Zr<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub> y a la fase alótropa  $\alpha$ Zr (*hcp*). La relación de intensidades de los picos correspondientes a las fases de



Laves hexagonales en las posiciones  $\sim 38.2^\circ$  y  $\sim 59.4^\circ$  <sup>n</sup> indican texturas en el material.



**Figura 3.22:** Difractogramas de las aleaciones Z36 (a) y Z36A (b).

Los picos del patrón 3.22.b indican que en la aleación recocida existe la fase C15 como única fase de Laves, y la fase alótropa  $\alpha\text{Zr}$ . La relación de intensidades entre los picos característicos de la fase C15 indican textura en la

<sup>n</sup> Planos de Bragg (1 0 -1 3) y (1 0 -1 5) si se considera la fase C14, o (1 0 -1 6) y (1 0 -1 10) si se considera la C36.

dirección [3 1 1] ( $\sim 41.5^\circ$ ). El pico a  $\sim 36.5^\circ$  corresponde a la reflexión de mayor intensidad de la fase  $\alpha\text{Zr}$ .

#### 3.4.5.1 EL ÓXIDO $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$

##### *Composición y estructura*

Con el fin de obtener un valor de composición fiable para los crecimientos de aspecto homogéneo detectados en la aleación Z36, se realizaron análisis mediante las técnicas EDX y WDS en diferentes muestras de idéntica composición nominal (36% at. Zr y 64% at. Cr). La Tabla 3.10 resume los resultados.

Z36					
Tipo análisis	instrumento	nº análisis	Zr (% at.)	Cr (% at.)	O (% at.)
EDX	Hitachi S-3000N OK	22	43 (2)	42 (2)	15 (3)
EDX	JEOL JSM-6500F	6	47 (1)	44 (1)	9 (1)
WDS	JEOL JXA-8900M	18	47 (1)	45 (2)	8 (2)

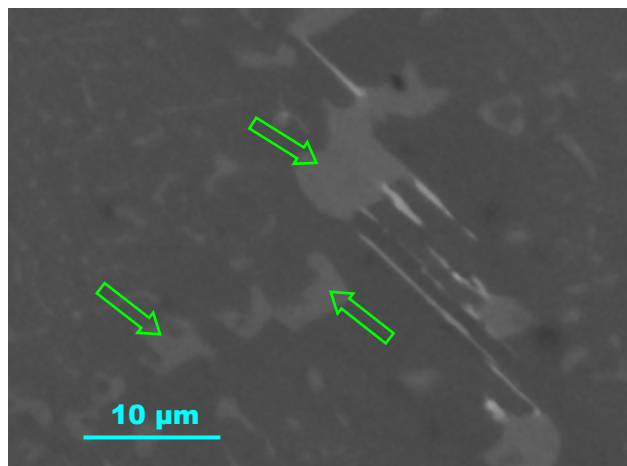
**Tabla 3.10:** Análisis de composición de los precipitados homogéneos de la aleación Z36.

Los valores de composición indicados en la tabla representan los promedios obtenidos sobre el número total de análisis realizados con cada aparato; los valores entre paréntesis indican las desviaciones estándar de las medidas. Un primer resultado es que todos los análisis de composición indican la presencia de oxígeno en las partículas analizadas, por lo que dichas partículas podrían estar relacionadas con un óxido.

Teniendo en cuenta los fundamentos en que se basan las dos técnicas de análisis utilizadas (Capítulo 2), es conveniente indicar que los valores más fiables en cuanto a la composición de las partículas analizadas los proporcionaría la microsonda (WDS). Por ello, puede asignarse al óxido una fórmula estequiométrica aproximada:  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ .

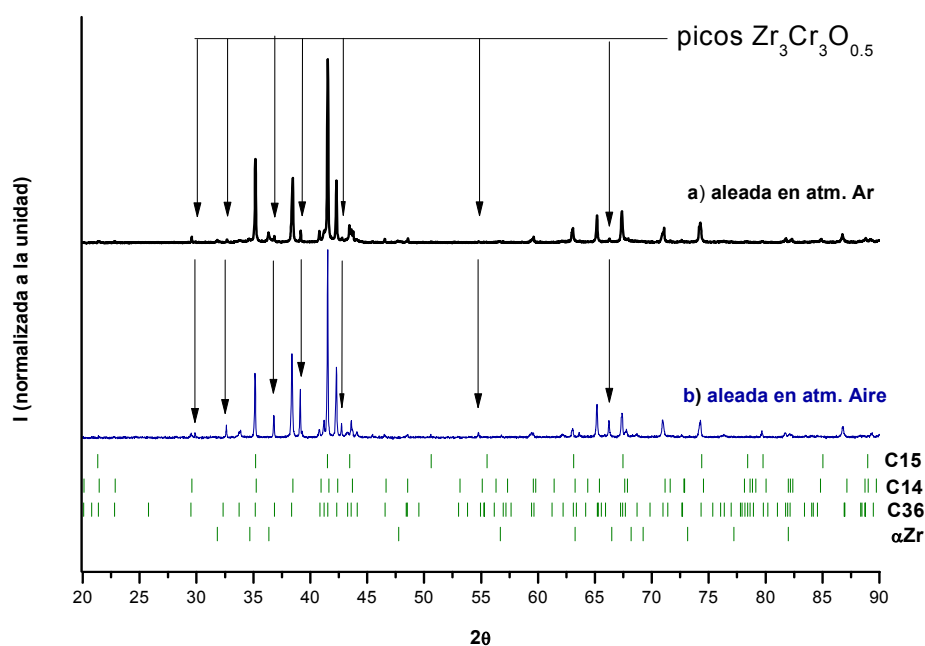
Como se expuso en la Sección 3.3, una mejor caracterización de estas partículas, exigió la preparación en el horno de arco de un nuevo material, de la misma composición (36% at. Zr), pero en presencia de oxígeno. La Figura 3.23 corresponde a una imagen BSE de una muestra Z36 aleada bajo atmósfera de oxígeno<sup>o</sup> (a esta nueva muestra se la denominará Z36\*). Un primer resultado de la observación de esta figura es el espectacular aumento de los precipitados de tonalidad gris intermedio y aspecto homogéneo (flechas verdes huecas) sobre la matriz del material (fondo de tonalidad oscura). También se observan en la imagen crecimientos de Zr (tonalidad clara).

<sup>o</sup> El oxígeno se introdujo en el horno sólo en la primera hornada.



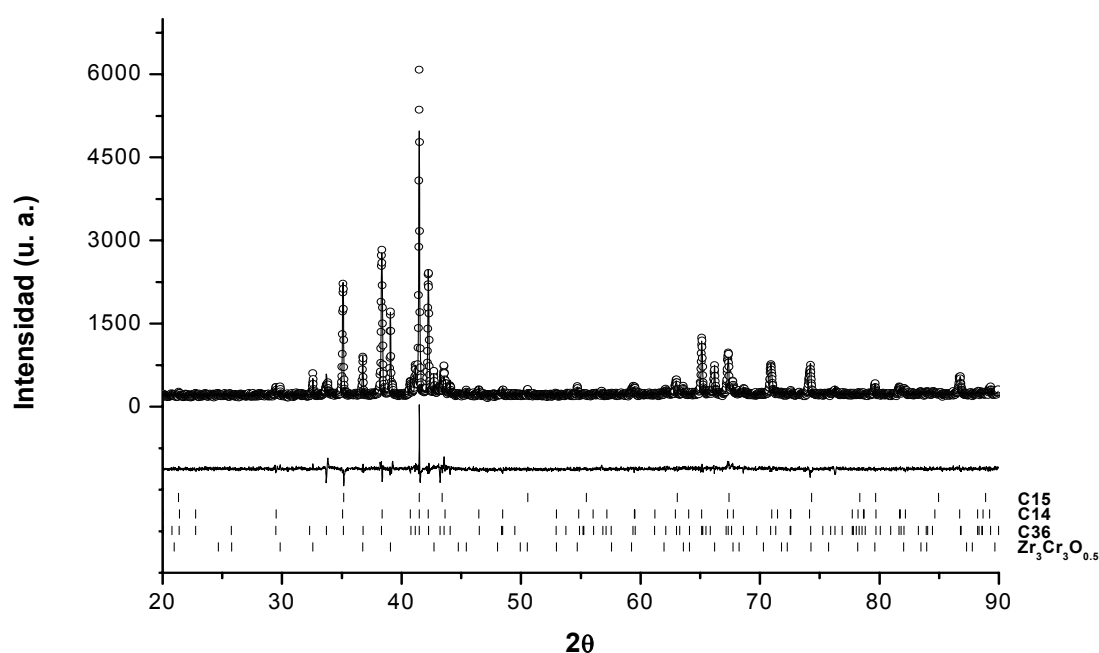
**Figura 3.23:** Imágenes BSE de una muestra Z36\* aleada en presencia de oxígeno

Por otro lado, la Figura 3.24 muestra los difractogramas XRD sobre polvo, correspondientes a dos aleaciones, una de ellas de tipo Z36 (aleada bajo atmósfera de Ar), y otra Z36\* (bajo atmósfera de O). Ambos difractogramas están normalizados a la unidad para poder ser comparados. Las intensidades relativas de los picos correspondientes a las fases de Laves C14, C36 y C15 indica que dichas fases están presentes en ambas muestras. Los picos situados a  $29.9^\circ$ ,  $32.6^\circ$ ,  $36.7^\circ$ ,  $39.1^\circ$ ,  $42.7^\circ$ ,  $54.7^\circ$  y  $66.3^\circ$ , que no pueden ser asociados ni a las fases de Laves ni a la fase  $\alpha\text{Zr}$ , exhiben mayor intensidad en la muestra aleada con oxígeno.



**Figura 3.24:** Difractogramas XRD sobre polvo de la muestras Z36 (a) y Z36\* (b).

Considerando que los picos anteriormente citados pueden ser relacionados con un óxido del tipo  $A_3B_3O$  (en la literatura existen numerosas referencias para este tipo de óxido, aunque en ningún caso para el  $Zr_3Cr_3O$ )<sup>21,22,23,24</sup>, el difractograma de la Figura 3.24.b pudo ser analizado mediante el método Rietveld<sup>25</sup>. La Figura 3.25 muestra el difractograma ajustado con la ayuda del software FULLPROF<sup>26</sup> utilizando la función Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt.



**Figura 3.25:** Ajuste del difractogramas XRD sobre polvo de la muestras Z36\*. En esta figura las marcas mediante círculos huecos representan los datos experimentales, la línea continua anexa a los datos experimentales representa los datos ajustados, la línea continua debajo del difractograma indica el error, y las pequeñas barras verticales indican la posición de los picos de Bragg correspondientes a las fases que se tuvieron en cuenta en el ajuste (a la derecha de las barras).

Tras el análisis del difractograma anterior<sup>p</sup>, para el óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$  se pudo confirmar la estructura cristalográfica supuesta ( $Fd\bar{3}m$ ) así como la posición de Wyckoff de sus átomos base<sup>27</sup>. También se determinó con gran precisión su parámetro de red<sup>q</sup>, y, del análisis cuantitativo, se pudo obtener la

<sup>p</sup> El análisis cuantitativo del difractograma de la Figura 3.25 ofreció los siguientes datos. Abundancias (% peso): 37 (2) de fase C14, 46 (2) de C36, 2 (3) de C15, y 15 (1) de  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$ ; factores de Bragg: 7.85 para la C14, 10.1 para la C36; 17.1 para la C15 y 13.9 para el  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$ ; factores de acuerdo y bondad del ajuste:  $R_{wp}=9.21$ ,  $R_p=6.78$ , y  $\chi^2=2.37$ .

<sup>q</sup> Para una primera estimación del parámetro de red se utilizó el software de simulación CARINE.

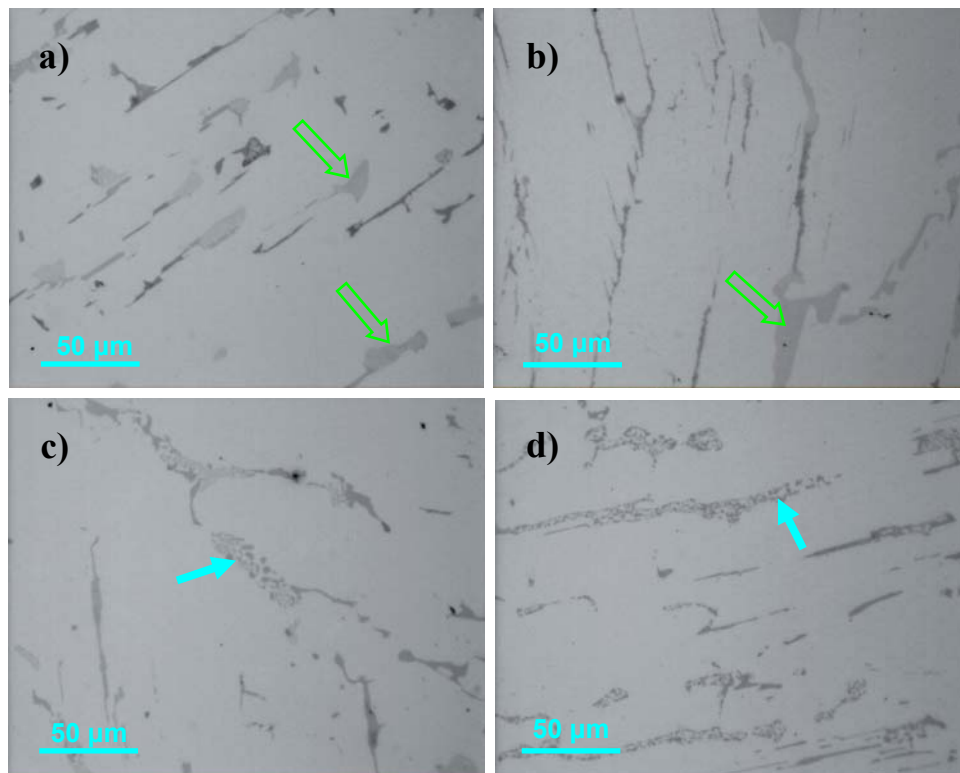
abundancia de este óxido en la muestra (15 (1)% peso). La Tabla 3.11 agrupa todos estos datos.

fase	grupo crist.	abund. (%peso)	Parám. Red (nm)	átomo	Símb. de Wyckoff	Pos. de Wyckoff
$Zr_3Cr_3O_{0.5}$	$Fd \bar{3}m$ (227)	15 (1)	$a = 1.19690$ (2)	Zr	48f	$x = 0.5636; y=z=3/8$
				Cr1	16c	$x=y=z=0$
				Cr2	23e	$x=y=z=0.204$
				O	16d	$x=y=z=1/2$

**Tabla 3.11:** Parámetros cristalográficos del óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$ .

### *Estabilidad*

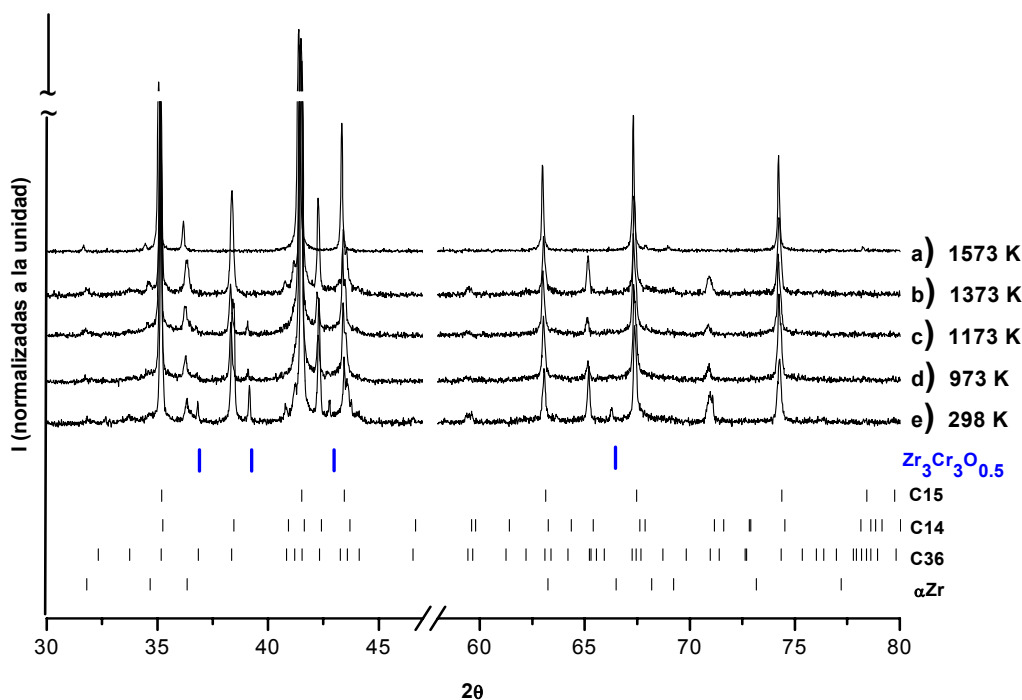
El hecho de que tras la caracterización mediante OM, SEM y XRD de la muestra recocida Z36A no se encontrase ninguna evidencia del óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$ , indicó que a una determinada temperatura este tipo de óxido dejaba de ser estable. Con el fin de estimar un valor aproximado para esa temperatura, se caracterizaron mediante OM cuatro muestras Z36, cada una de ellas sometida a un diferente tratamiento de recocido (Sección 3.3). La Figura 3.26 muestra las cuatro imágenes OM pertenecientes a cada una de estas aleaciones.



**Figura 3.26:** Imágenes OM correspondientes a la muestra 36% at Zr – 64% at. Cr: a) recocida a 973 K, b) 1173 K, c) 1373 K, y d) 1573 K. Todas ellas durante 3 h.

En las imágenes 3.26.a y 3.26.b, los crecimientos asociados al óxido (flechas huecas verdes) son muy evidentes y no aparecen signos de mezcla eutéctica ( $\text{ZrCr}_2+\text{Zr}$ ). Este hecho indicaría que la formación del óxido inhibe la eutéctica. Al contrario sucede en las imágenes 3.23.c y 3.23.d, en las que el óxido no es detectado y sí la mezcla eutéctica (flechas azules macizas), sugiriendo que la eutéctica se forma tras la descomposición del óxido (ver Figura 3.21.b).

Las mismas muestras también fueron analizadas mediante XRD en polvo a temperatura ambiente. La Figura 3.27 compara los difractogramas pertenecientes a las cuatro aleaciones con el de una muestra obtenida directamente del horno de arco.



**Figura 3.27:** Difractogramas XRD en polvo normalizados a la unidad correspondientes a una muestra Z36 aleada bajo condiciones estándar y posteriormente sometida a diferentes tratamientos de recocido.

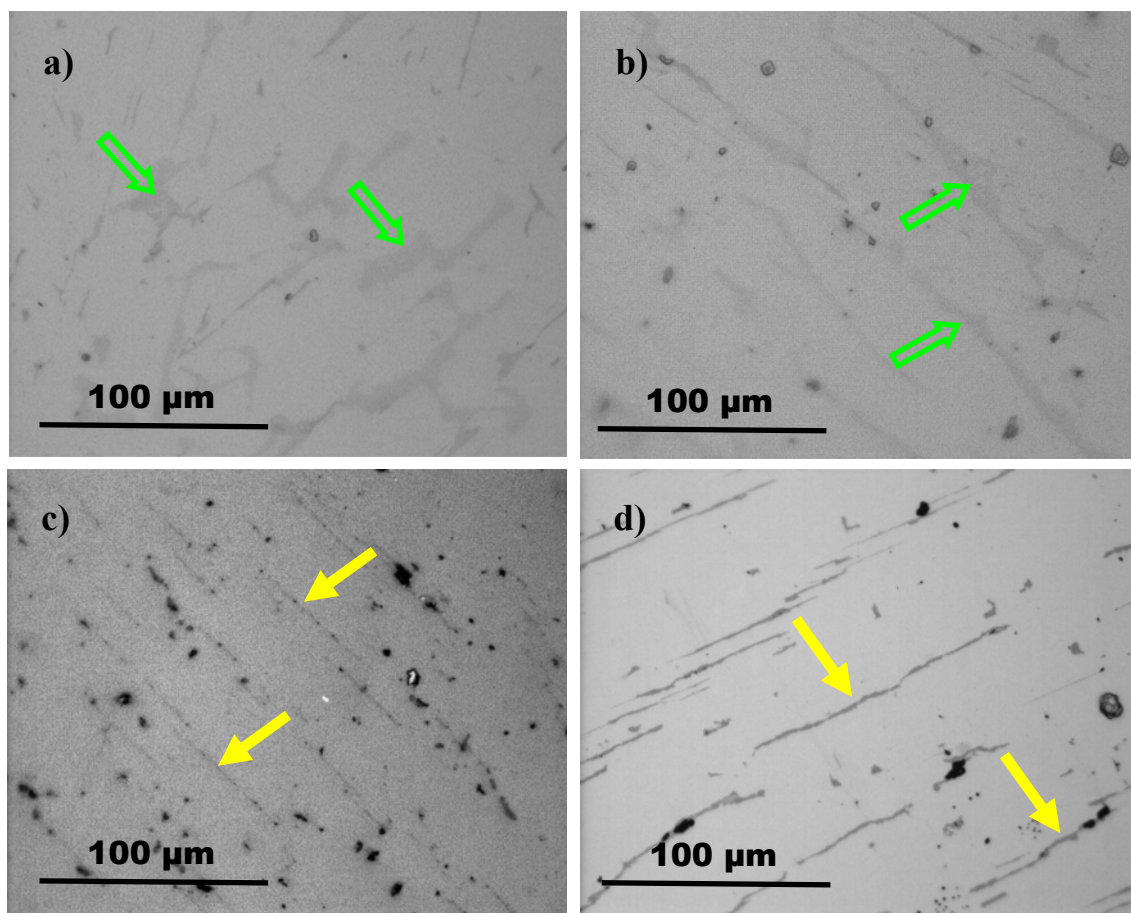
En la Figura 3.27 puede comprobarse que el pico más significativo del óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  ( $39.1^\circ$ ) se desvanece según aumenta la temperatura y desaparece totalmente a la temperatura de 1373 K. En el difractograma correspondiente a la muestra recocida a 1573 K, ya no se observa ningún pico asociable al óxido ni a las fases hexagonales de Laves C14 y C36, manifestándose únicamente aquellos pertenecientes a la fase cúbica de Laves C15 y a la hexagonal  $\alpha\text{Zr}$ . Para conocer con total seguridad si en la aleación recocida a 1373 K quedaban o no partículas del óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ , se realizó análisis cuantitativo mediante el método Rietveld en el difractograma b) 1373 K

de la Figura 3.27, obteniéndose los siguientes resultados (% peso): 42 (2) de fase C15, 17 (3) de fase C14, 35 (2) de fase C36, y 6 (1) de fase  $\alpha$ Zr, sin existencia de la fase  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ .<sup>r</sup>

Por lo tanto, puede concluirse que las partículas de óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  dejan de ser estables a temperaturas comprendidas entre 1173 K y 1373 K, transformándose en las dos fases componentes de la mezcla eutéctica:  $\text{ZrCr}_2$  (fase de Laves C15) y Zr (fase  $\alpha$ ) .

### ***Inhibición del óxido $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ mediante la adición de michmetal a la aleación base***

La adición de Mm en las proporciones indicadas en la Tabla 3.4 sobre muestras con composición 36% at. Zr–64% at. Cr produjo cambios en su microestructura. La Figura 3.28 muestra cuatro imágenes OM correspondientes a las aleaciones Z36, Z36\_120, Z36\_mis1 y Z36\_mis2.



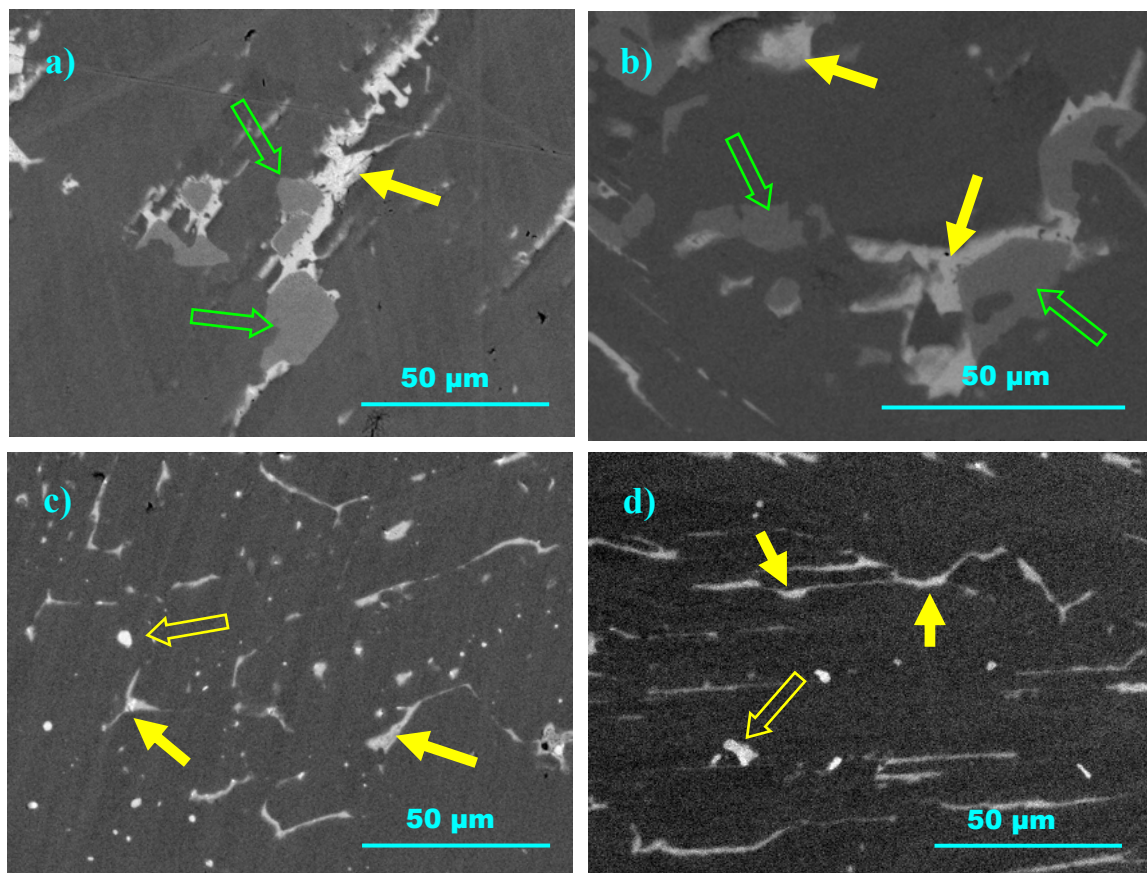
**Figura 3.28:** Imágenes OM correspondientes a las muestras: a) Z36; b) Z36\_120; c) Z36\_mis1; y d) Z36\_mis2.

<sup>r</sup> Los factores de acuerdo y bondad del ajuste fueron:  $R_{wp}=9.27$ ;  $R_p=7.21$ ; y  $\chi^2=2.20$ .



En las muestras aleadas en horno de arco en condiciones estándar (Z36) y a 120 A (Z36\_120) se distinguen sobre la matriz (tonalidad gris claro) multitud de crecimientos identificados con el óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$  (flechas verdes huecas). Por el contrario, en las muestras que fueron aleadas con Mm (Figuras 3.28.c y 3.28.d) desaparecen totalmente este tipo de crecimientos, manifestándose únicamente sobre la matriz precipitados que, como se verá posteriormente tras análisis EDX, se identifican con Zr (flechas amarillas macizas).

El análisis de imagen mediante SEM proporciona muy buen detalle microestructural de las cuatro aleaciones estudiadas. Las micrografías BSE de las Figuras 3.29.a y 3.29.b pertenecientes a muestras Z36 aleadas bajo condiciones estándar y a 120 A, presentan la típica microestructura de este tipo de aleaciones:  $ZrCr_2$  como matriz (tonalidad gris oscuro), crecimientos de óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$  (flechas verdes huecas), y crecimientos de Zr (flechas amarillas macizas).

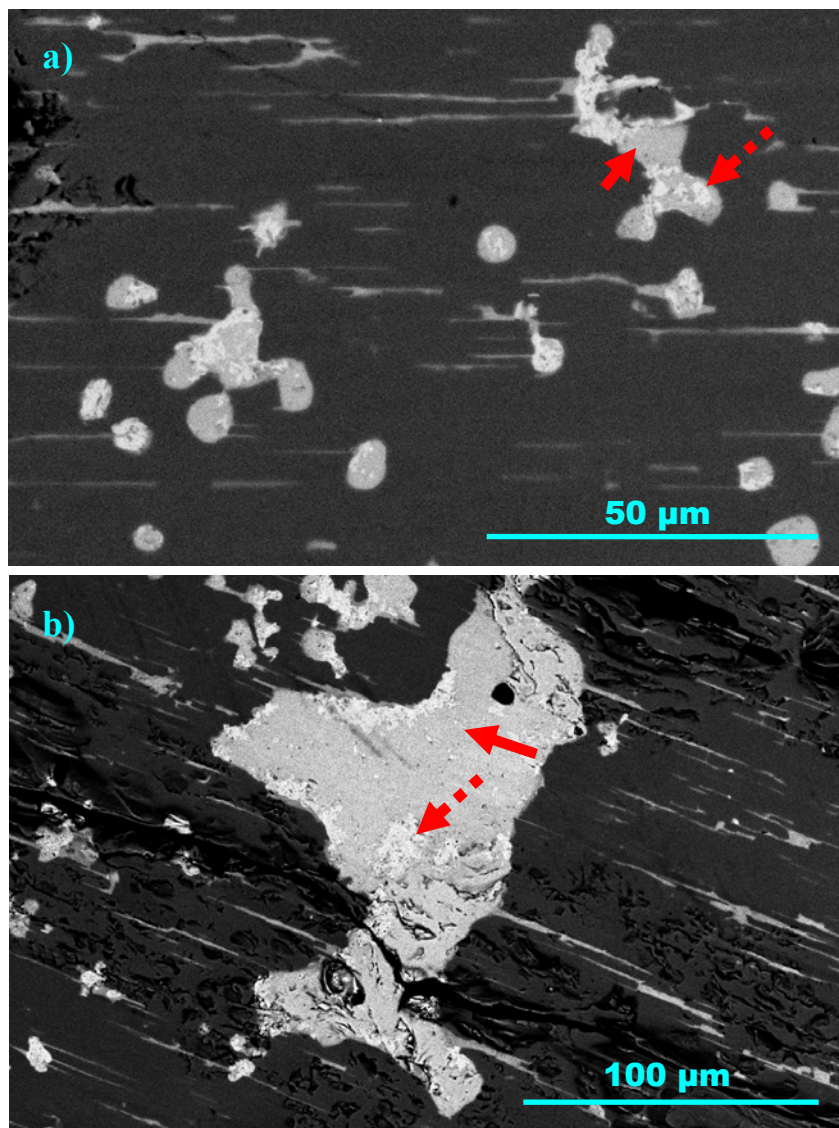


**Figura 3.29:** Imágenes BSE correspondientes a las muestras: a) Z36; b) Z36\_120; c) Z36\_mis1; y d) Z36\_mis2.

Las imágenes 3.29.c y 3.29.d corresponden a las aleaciones con Mm Z36\_mis1 y Z36\_mis2. En ambas imágenes no se observan crecimientos de óxido



$\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  a la vez que se hacen muy evidentes las partículas de Zr (flechas macizas amarillas). El Mm en las aleaciones aparece en forma de pequeñas partículas de tonalidad clara dispersas por todo el volumen (flechas amarillas huecas). Las imágenes BSE de la Figura 3.30 muestran con mayor detalle la distribución del Mm en las aleaciones. El Mm (partículas de tonalidad gris), formado por Ce, La, Nd y Pr, se distribuye con morfología de pequeños islotes de contorno redondeado (generalmente  $<100\ \mu\text{m}$ ) formando grupúsculos sobre la matriz de la aleación, de la que parecen estar aislados sin apariencia de mezcla. Dentro de las partículas de Mm se distinguen zonas con distinta tonalidad de gris indicando heterogeneidad en su composición (flechas rojas continuas y discontinuas).



**Figura 3.30:** Imágenes BSE de partículas de mischmetal sobre la matriz de  $\text{ZrCr}_2$  en la muestra *Z36\_mis2*.

La Tabla 3.12 indica los resultados del análisis de composición EDX global, matriz y precipitados de Zr, de las muestras *Z36\_mis1* y *Z36\_mis2*.

compuesto	Z36_mis1			Z36_mis2		
	Zr (% at.)	Cr (% at.)	O (% at.)	Zr (% at.)	Cr (% at.)	O (% at.)
Global	36.5 (8)	63.5 (8)	-	sin medir	sin medir	sin medir
matriz (ZrCr <sub>2</sub> )	34.8 (8)	65.2 (8)	-	34.3 (8)	65.7 (8)	-
Zr	64 (2)	6 (2)	30 (2)	80 (2)	4 (2)	16 (2)

**Tabla 3.12:** Análisis de composición de la aleación y fases de las muestras *Z36\_mis1* y *Z36\_mis2*.

De esta última tabla se extrae que la adición de Mm a las aleaciones *Z36* no modifica su composición general (según la Tabla 3.4, la abundancia del Mm frente al material base es relativamente baja: 1.23% at. en la muestra *Z36\_mis1* y 0.6% at. en la *Z36\_mis2*, estos valores están cercanos al límite de resolución del analizador EDX y es por lo que, tras el análisis de la composición EDX de la aleación, el Mm no es detectado). Los valores de composición de la matriz en ambas aleaciones resultan similares y están de acuerdo con lo que indica el diagrama de fases. En ninguna de las aleaciones analizadas pudo medirse oxígeno en la matriz, y tampoco se detectaron elementos componentes del Mm. Por último, señalar que los precipitados de Zr, más evidentes en la muestra *Z36\_mis2* que en la *Z36\_mis1*, al igual que en todas las muestras *Z36*, llevan asociados una considerable cantidad de oxígeno.

Un hecho destacable es la modificación de composición del Mm tras ser aleado con el material base (Zr-Cr). Efectivamente, la Tabla 3.13 indica los valores de composición EDX del Mm utilizado en ambas aleaciones, así como sus valores de composición tras analizar las muestras *Z36\_mis1* y *Z36\_mis2*.

compuesto	componentes					
	O (% at.)	La (% at.)	Ce (% at.)	Pr (% at.)	Nd (% at.)	Zr (% at.)
Mischmetal comercial de partida	25 (9)	25 (4)	38 (5)	3.2 (8)	8 (2)	-
Mischmetal en <i>Z36_mis1</i>	63 (3)	16 (2)	10.3 (8)	-	2.7 (8)	8 (4)
Mischmetal en <i>Z36_mis2</i>	64 (4)	13.1 (8)	9.9 (9)	-	2.9 (8)	11 (3)

**Tabla 3.13:** Análisis de composición del partículas de mischmetal.

De la tabla anterior se extraen dos resultados importantes: el primero es que la relación de proporciones entre los elementos base del Mm (Ce/La) cambia de forma notable si se compara el material comercial de partida con las partículas de Mm en las muestras ya aleadas; el segundo resultado es que también cambia significativamente la cantidad de oxígeno asociado a dicho Mm según las mismas consideraciones.

Cuando se trata del material de partida, la relación Ce/La obtenida tras el análisis de seis zonas diferentes resultó de 1.52 con una desviación del 0.04. En las muestras aleadas, la relación fue del 0.66 y del 0.75 con desviaciones 0.05 y 0.06, para la *Z36\_mis1* y *Z36\_mis2*, respectivamente. Así pues, la relación entre los elementos base del Mm cambian en un 49% aproximadamente. Una explicación a este cambio puede basarse en que parte del Ce del Mm de partida podría haberse segregado en forma de óxidos.

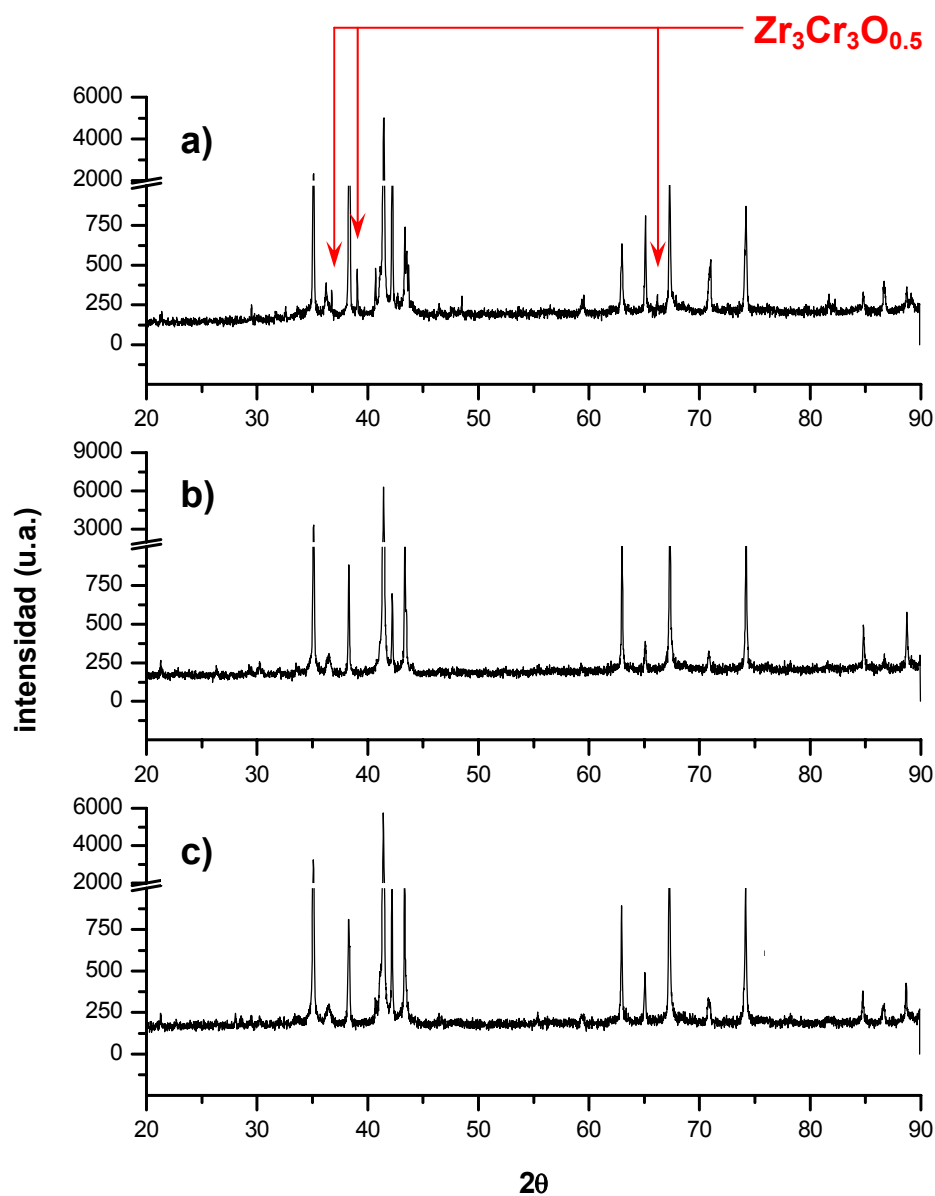
Por otro lado, la relación de abundancias entre el O y los elementos base del Mm (Ce+La) utilizado resultó del 0.42 con desviación 0.18; sin embargo, en la muestra *Z36\_mis1* resultó del 2.45 con desviación 0.05, y en la muestra *Z36\_mis2*, del 2.77 con desviación 0.26. Por lo tanto, la cantidad de O en el Mm de las muestras aleadas aumentó en seis veces respecto al del material comercial de partida. Esto indicaría que el Mm absorbe buena parte del O que, de otra manera, acabaría disuelto en el Zr y/o en la matriz de  $\text{ZrCr}_2$ .

Finalmente, es también reseñable en la Tabla 3.13, que las partículas de Mm de las muestras *Z36\_mis1* y *Z36\_mis2*, contengan una cantidad significativa de Zr.

Los difractogramas XRD sobre polvo de la Figura 3.31 pertenecen a las muestras *Z36*, *Z36\_mis1* y *Z36\_mis2*. En esta figura mediante flechas se indican las posiciones correspondientes a las reflexiones de Bragg del óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ . Los restantes picos de los difractogramas han sido identificados con las tres fases de Laves y con la fase  $\alpha\text{Zr}$ .

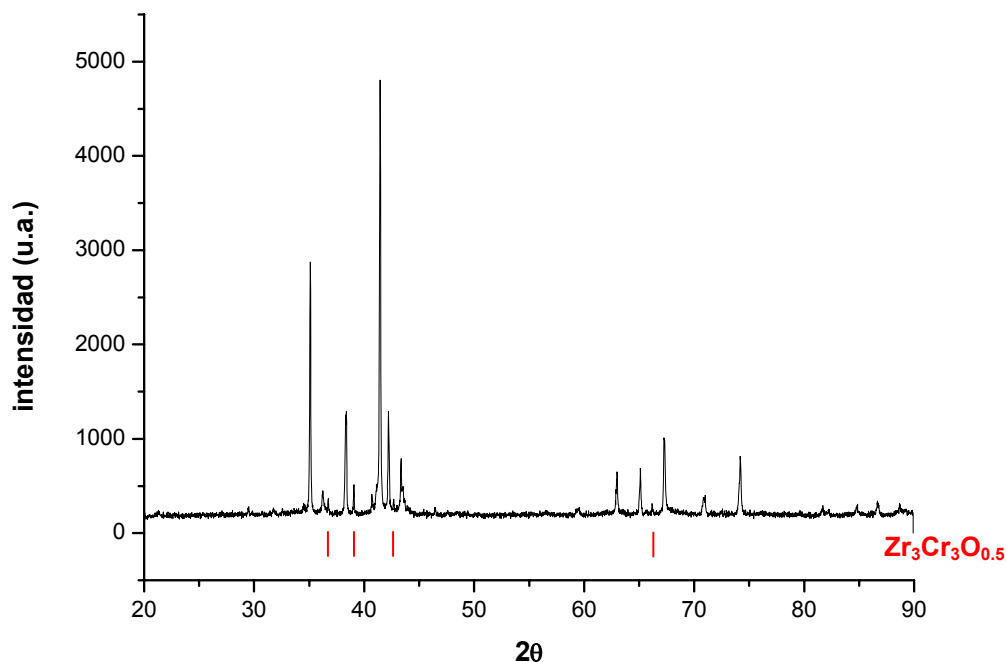
Una simple comparación de los tres difractogramas permite confirmar los resultados obtenidos del análisis de imagen mediante OM y SEM (Figura 3.28 y Figura 3.29), y es que no existen picos característicos del óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  en los patrones de las muestras *Z36\_mis1* y *Z36\_mis2*. Esto significa que la adición de Mm a las muestras *Z36* impide que se generen crecimientos de dicho óxido en ellas.

El hecho de que en ningún difractograma de las muestras *Z36\_mis1* y *Z36\_mis2* se aprecien picos relacionados con alguno de los componentes del Mm se debe a la baja cantidad utilizada en las aleaciones.



**Figura 3.31:** Difractogramas XRD pertenecientes a las muestras: a) Z36; b) Z36\_mis1; y c) Z36\_mis2.

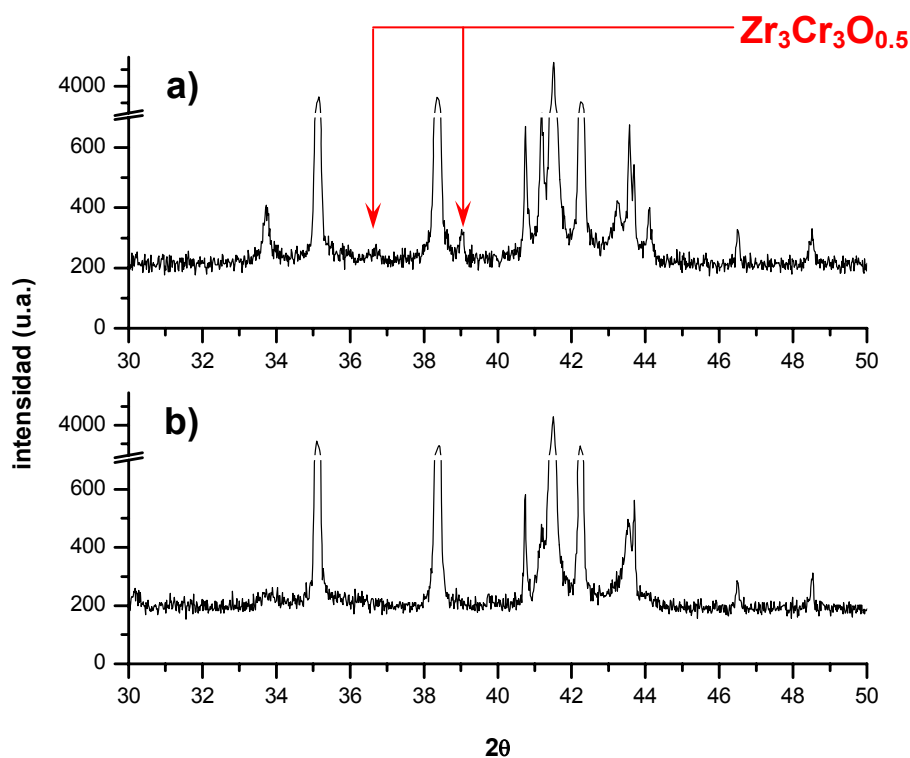
La Figura 3.32 muestra el difractograma perteneciente a la aleación Z36\_120. Esta muestra se aleó con el fin de poder descartar definitivamente si la inhibición del óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  se debe al aumento de temperatura y no a la adición de Mm, ya que las muestras Z36\_mis1 y Z36\_mis2 requerían para una completa fusión una corriente de arco de 120 A.



**Figura 3.32:** Difractograma XRD pertenecientes a la muestra Z36\_120.

Efectivamente, pese alear a más alta temperatura, los picos más notables del óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  siguen apareciendo en el difractograma. Este resultado junto a los obtenidos tras el análisis de imagen mediante OM y SEM (Figuras 3.28.b y 3.29.b) llevan a la conclusión que es el Mm y no la temperatura el causante de la inhibición del óxido.

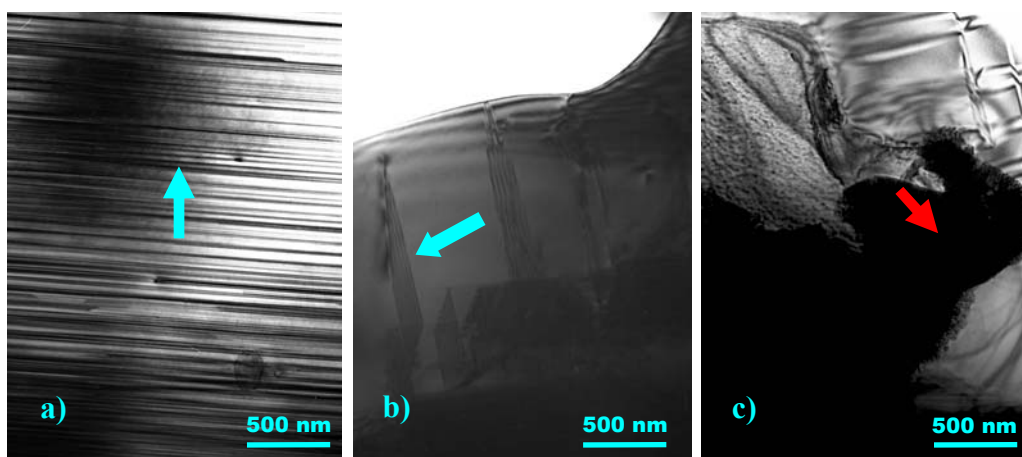
Por último, es conveniente indicar que el efecto inhibitor del Mm también ha sido detectado en aleaciones con composición estequiométrica Z33. La Figura 3.33 muestra los difractogramas XRD en polvo de dos aleaciones, una sin aditivo (Z33) y la otra con aditivo (Z33\_mis). En el difractograma de la Figura 3.33.a (muestra sin aditivo) exhibe las dos reflexiones de Bragg más significativas del óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  ( $\sim 36.7^\circ$  y  $\sim 39.1^\circ$ ), al contrario que el de la Figura 3.33.b (muestra con Mm).



**Figura 3.33:** Difractogramas XRD pertenecientes a las muestras: a) Z33; b) Z33\_mis.

### 3.4.5.2 NUEVA FASE DE TIPO AB EN EL SISTEMA BINARIO Zr-Cr

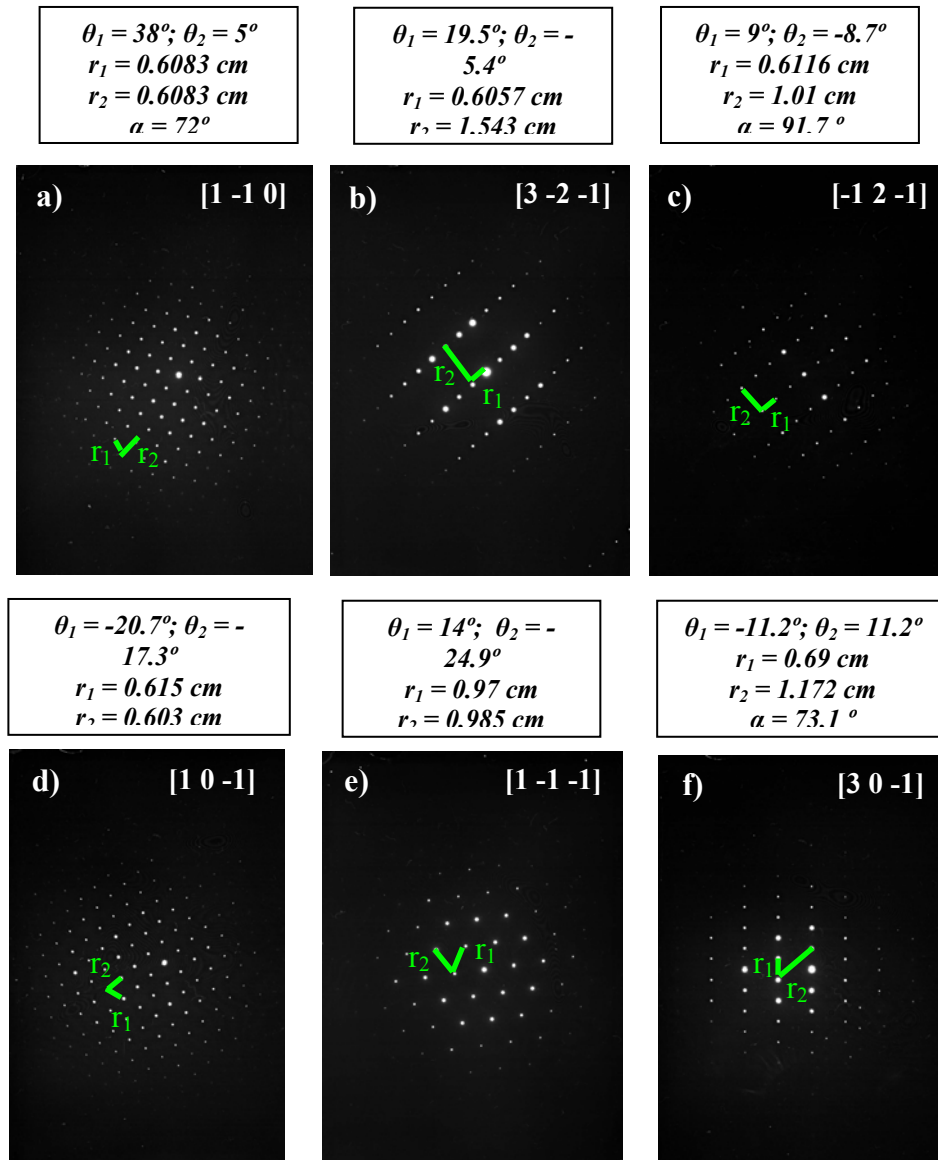
Durante el análisis de la muestra Z36 mediante TEM, se observó, además de las microestructuras propias de las fases de Laves, caracterizadas por defectos de apilamiento, una nueva fase en el sistema Zr-Cr. En las Figuras 3.34.a y 3.34.b se aprecian los defectos de apilamiento (flechas azules macizas), y en la Figura 3.34.c, una partícula de la nueva fase (flecha maciza roja).



**Figura 3.34:** Imágenes BF de la aleación Z36.

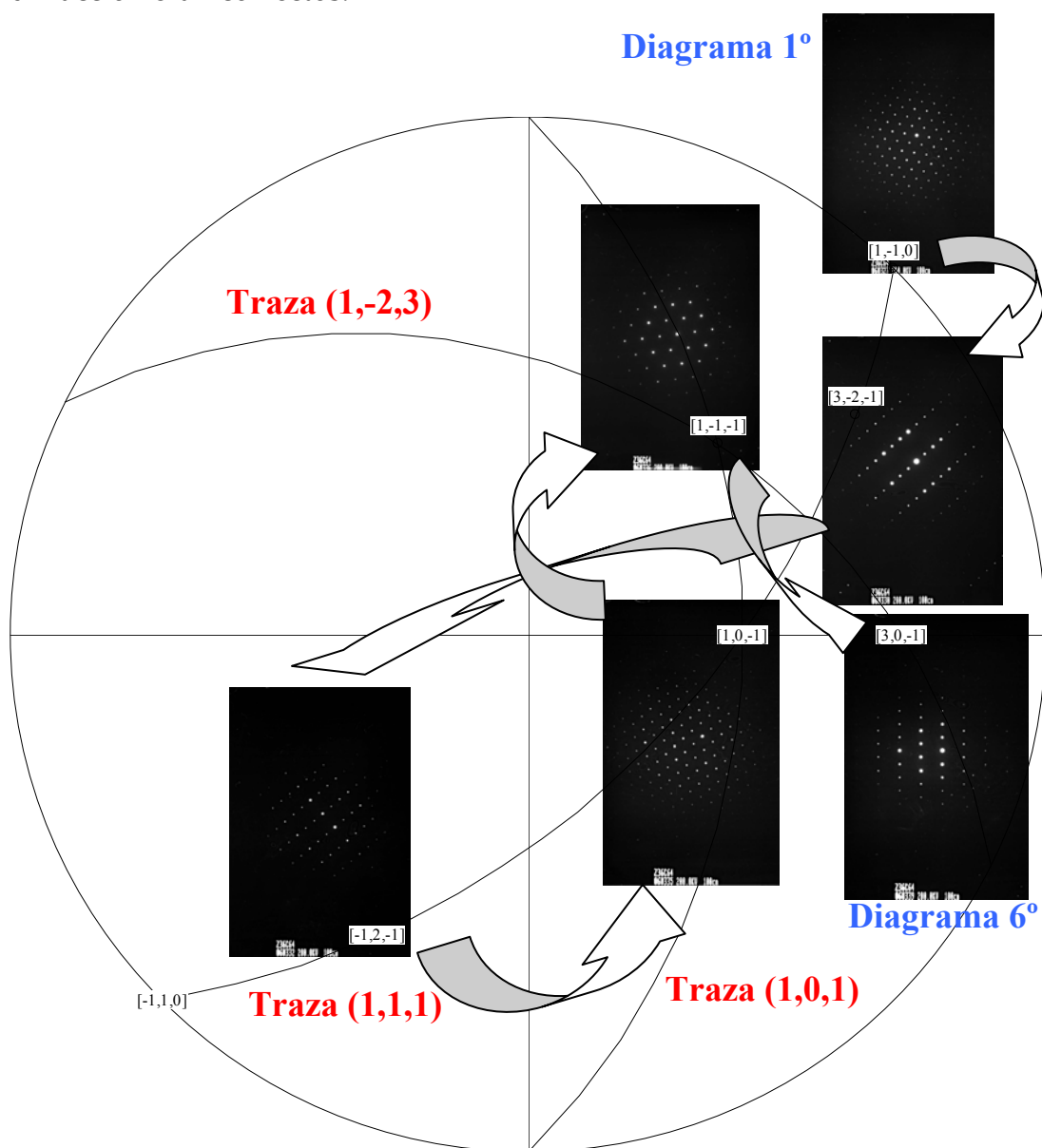
Las partículas de esta nueva fase fueron caracterizadas mediante EDX mostrando una composición nominal muy cercana a la equiatómica ZrCr, y sin evidencias de impurezas.

Los patrones de las Figuras 3.35.a y 3.35.d poseen la misma distribución de puntos (*spots*) y se les ha asignado los ejes de zona  $[1\ -1\ 0]$  y  $[1\ 0\ -1]$  respectivamente, ambos pertenecientes a la familia de ejes  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  de la red cristalina cúbica centrada en las caras. Los patrones de las Figuras 3.35.b, 3.35.c, 3.35.e y 3.35.f muestran una distribución de puntos que pueden ser asociadas a los ejes de zona  $[3\ -2\ -1]$ ,  $[-1\ 2\ -1]$ ,  $[1\ -1\ -1]$ ,  $[3\ 0\ -1]$ , respectivamente, todos ellos pertenecientes al mismo tipo de red. Los ejes de zona y la posición angular relativa de cada uno de los patrones fueron comprobados y confirmados mediante el soporte informático CARINE.



**Figura 3.35:** SADP pertenecientes un cristal de la fase nueva en el sistema Zr-Cr.

La Figura 3.36 muestra la proyección estereográfica de los ejes de zona asignados a los difractogramas. El Diagrama 1° de esta Figura 3.36 corresponde al del SADP 3.35.a, y el Diagrama 6°, al del 3.35.f. En cada uno de los SADP de la Figura 3.30 se indica el eje de zona asociado, y todos ellos se sitúan sobre las trazas que los contienen. Las flechas indican que tras el primer patrón (3.35.a) se pasó al segundo (3.35.b) a través de la traza (1 1 1), y así sucesivamente hasta el último (3.35.f). Esta construcción estereográfica confirmó que los valores angulares de la posición de la muestra respecto al haz primario obtenidos del microscopio ( $\theta_1$  y  $\theta_2$ ) y los valores angulares correspondientes a las posiciones relativas entre los ejes de zona asignados a cada uno de los patrones de difracción eran correctos.



**Figura 3.36:** Proyección estereográfica de los ejes de zona correspondientes a los SADP de la nueva fase del sistema Zr-Cr.

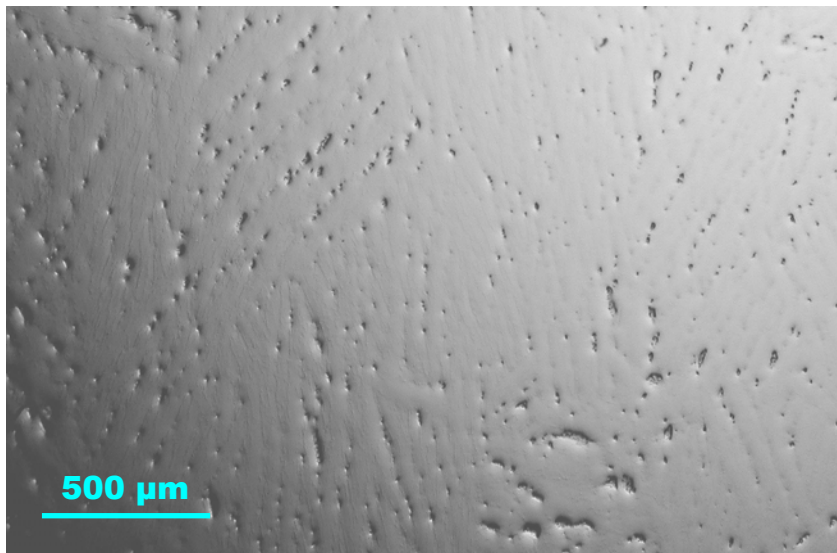


Con la información proporcionada por los SADP se llegó a la conclusión de que la nueva fase de composición 50% at. Zr - 50% at. Cr, posee una estructura cúbica (*fcc*) con un parámetro de red de 0.817 nm.<sup>30</sup>

### 3.4.6 ZONA DE DOS FASES: $ZrCr_2$ + eutéctica ( $ZrCr_2 + Zr$ )

Las aleaciones representativas de esta zona del diagrama fueron la *Z41* y *Z41A*, ambas con una composición nominal del 41% at. Zr - 59% at. Cr (zona D de la Figura 3.1).

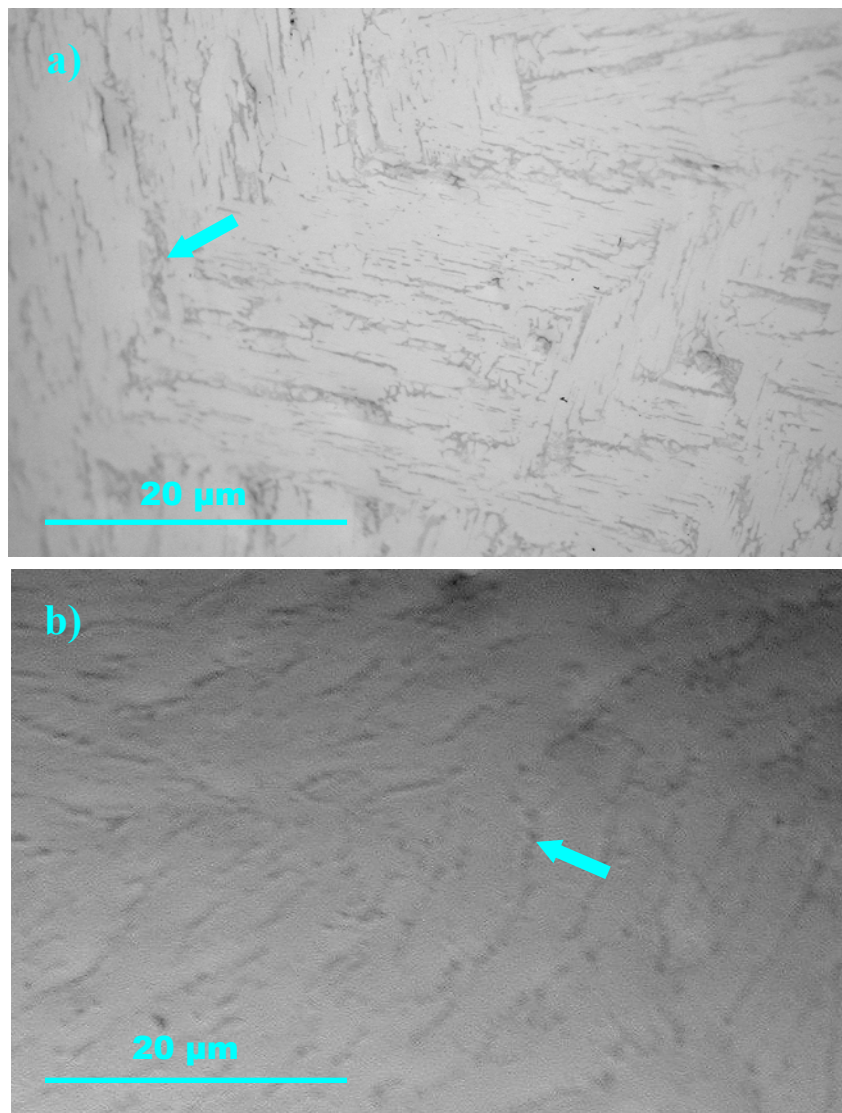
La imagen OM de la Figura 3.37, perteneciente a la aleación sin recocer *Z41* muestra una morfología caracterizada por la ausencia de grietas en el material y la abundancia de poros (hendiduras) distribuidos por todo su volumen. La aleación recocida *Z41A* presentó las mismas características morfológicas que la muestra sin recocer.



**Figura 3.37:** Fotografía OM de la aleación *Z41*.

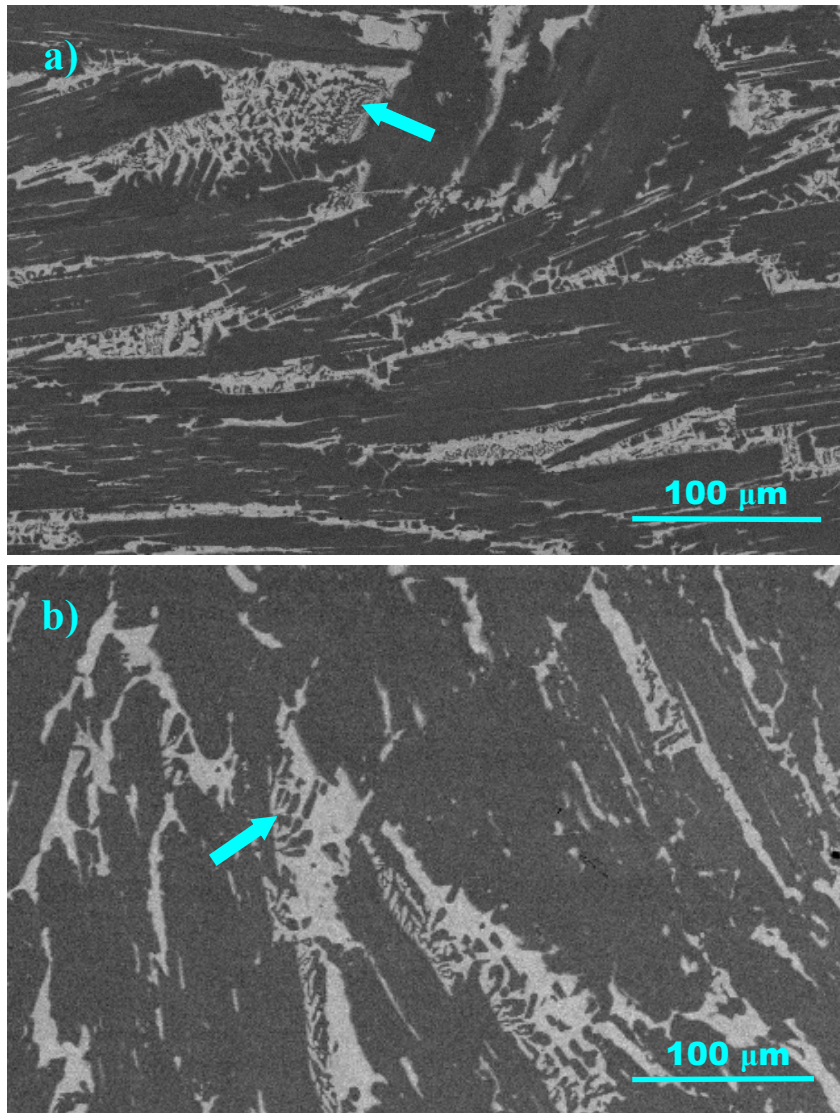
Las dos imágenes OM de la Figura 3.38 aportan mayor detalle sobre ambas aleaciones. En ellas se observa que sobre la matriz de  $ZrCr_2$  (fondo claro) aparecen en tono más oscuro numerosas partículas o crecimientos de Zr distribuidos por todo el volumen (flechas azules macizas). Estos crecimientos de Zr tienen una morfología irregular y forman parte de una mezcla eutéctica ( $ZrCr_2 + Zr$ ) muy heterogénea.

En las imágenes BSE de la Figura 3.39 se observa con mayor claridad tanto la matriz como la composición de la mezcla eutéctica en ambas aleaciones. En este caso, la matriz ( $ZrCr_2$ ) aparece como fondo oscuro, destacándose sobre él las distintas zonas de mezcla eutéctica (flechas azules macizas).



**Figura 3.38:** Imágenes OM de las aleaciones: a) Z41 y b) Z41A..

Por lo indicado en las figuras 3.39.a y 3.39.b, apenas se aprecian diferencias microestructurales entre ambos tipos de muestras. Únicamente cabría destacar que en la aleación Z41, la mezcla eutéctica parece más homogénea que la de la aleación recocida Z41A, en la que se percibe una mayor separación entre las fases Zr y ZrCr<sub>2</sub>.



**Figura 3.39:** Imágenes BSE de las aleaciones: a) Z41 y b) Z41A.

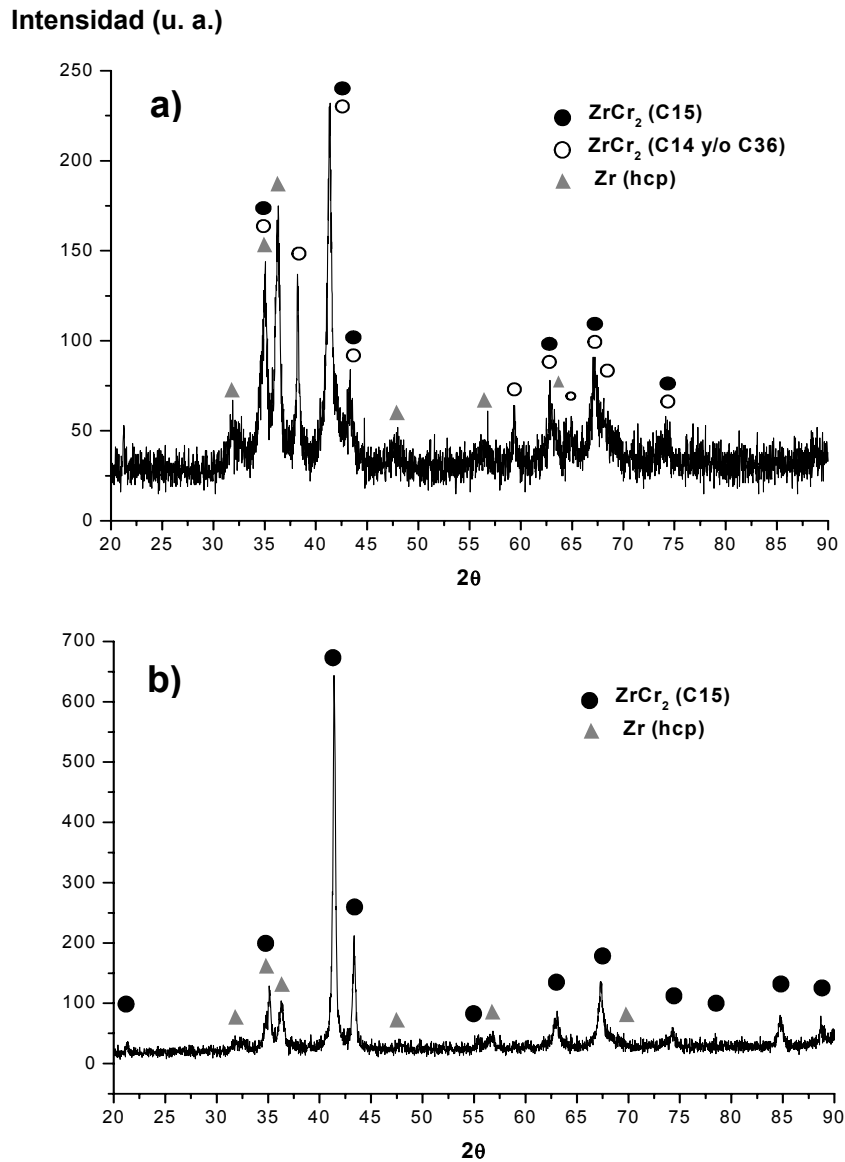
Los resultados de composición EDX para las muestras Z41 y Z41A se indican en la Tabla 3.14. En esta tabla, y al contrario que en otras anteriores, no se han incluido los análisis correspondientes a la mezcla eutéctica, y es que, como se puede observar en las dos imágenes de la Figura 3.39, es muy difícil encontrar áreas en las que las dos fases componentes ( $\text{ZrCr}_2 + \text{Zr}$ ) se encuentren distribuidas de forma homogénea.

compuesto	SIN recocido (Z41)			CON recocido (Z41A)		
	Zr (% at.)	Cr (% at.)	O (% at.)	Zr (% at.)	Cr (% at.)	O (% at.)
Global	42.2 (8)	57.8 (8)	-	43 (2)	57 (2)	-
Matriz (ZrCr <sub>2</sub> )	34.2 (8)	65.8 (8)	-	34.9 (8)	65.1 (8)	-
Zr	68 (14)	21 (20)	11 (8)	93 (11)	1 (2)	6 (10)

**Tabla 3.14:** Composición de la aleación y fases de las muestras Z41 y Z41A.

Teniendo en cuenta los errores asociados, los valores de composición global para ambas aleaciones son equivalentes y próximos a su valor nominal de partida. En ambas muestras la matriz posee una composición rica en Zr (34.2 (8)% para la Z41 y 34.9 (8)%, para la Z41A), de acuerdo con lo señalado en el diagrama de fases. Respecto a los crecimientos de Zr los resultados son dispares, y es que, las diferentes zonas de análisis en estos crecimientos presentaron una enorme desviación en los valores de composición, sobre todo en la muestra sin recocer (en esta muestra la composición de Cr en los crecimientos de Zr resulta excesiva ya que según el diagrama de fases la solución sólida Zr(Cr) sólo admitiría hasta un 8% at. Cr si se trata de la fase alótropa  $\beta$ Zr y hasta un 1% si se trata de la  $\alpha$ Zr). El problema en esta disparidad de medidas puede ser debido a que la resolución (entre 1 y 5  $\mu$ m) del analizador utilizado es insuficiente para obtener un valor fiable de composición en este tipo de crecimientos.

Finalmente, la Figura 3.40 muestra los difractogramas XRD para las aleaciones Z41 (3.40.a) y Z41A (3.40.b). En el de la muestra sin recocer se observan picos relacionados con las variedades cúbica y hexagonales de Laves y la fase alótropa  $\alpha$ Zr. En el difractograma correspondiente a la muestra recocida, no se observan los picos correspondientes a fases hexagonales de Laves C14 y/o C36, manifestándose únicamente los pertenecientes a la fase cúbica C15 y los de la fase  $\alpha$ Zr. Del mismo modo que en aleaciones anteriores, en esta última muestra, la relación entre las intensidades de los picos a 41.5° (3 1 1) y a 43.5° (2 2 2) de la fase C15 sugiere la existencia de texturas.

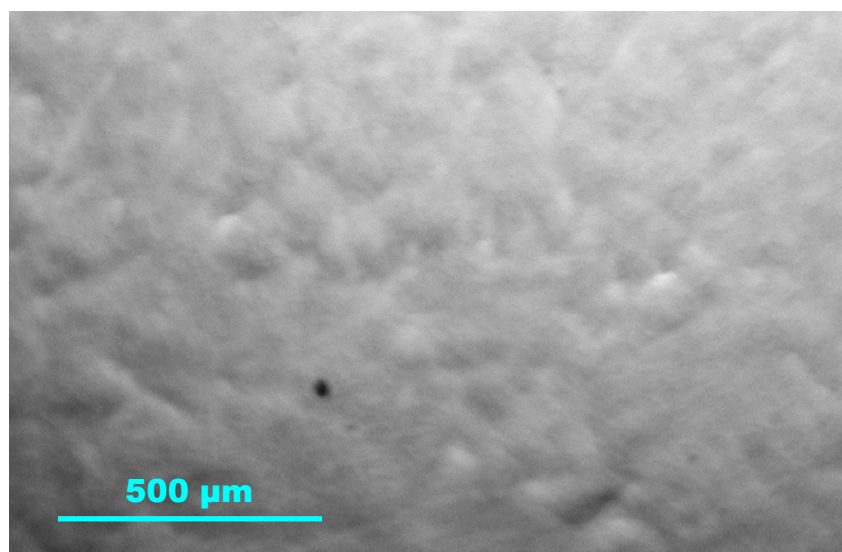


**Figura 3.40:** Difractogramas XRD de las aleaciones: a) Z41 y b) Z41A.

### 3.4.7 ZONA DE DOS FASES: eutéctica ( $\text{ZrCr}_2+\text{Zr}$ ) + $\text{Zr}(\text{Cr})$

Para esta zona, las dos muestras representativas fueron la Z85 y la Z85A, ambas con composición nominal del 85% at. Zr y 15% at. Cr (zona E de la Figura 3.1).

La imagen OM de la Figura 3.41 pertenece a la aleación recocida Z85A, en ella se observa un material libre de grietas y poros con una marcada rugosidad, consecuencia del proceso de atacado en la etapa final de pulido. Bajo un punto de vista morfológico, la imagen OM de la Figura 3.41 también es representativa de la muestra sin recocer Z85.



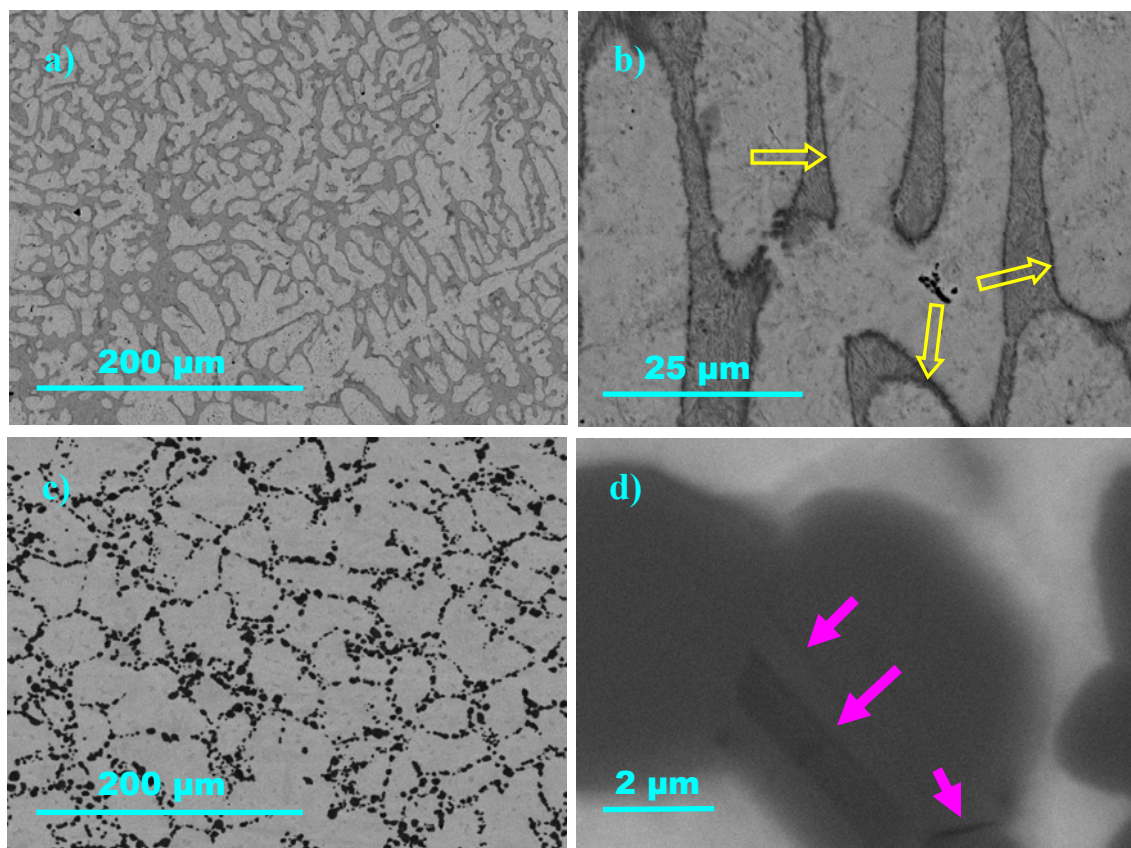
**Figura 3.41:** Imagen OM de la aleación Z85A.

El análisis de imagen mediante SEM proporciona información microestructural de estas dos aleaciones. Las Figuras 3.42.a y 3.42.b corresponden a la muestra sin recocer Z85, en la primera de ellas se observa la solución sólida  $Zr(Cr)$  (tonalidad clara) con morfología dendrítica rodeada de una fina mezcla eutéctica,  $ZrCr_2+Zr$ , muy homogénea (tonalidad más oscura). La imagen 3.42.b, con mayor magnificación que la anterior, ofrece más detalle sobre la citada microestructura: las dendritas ( $Zr$ ) aparecen rodeadas de una capa de tonalidad más oscura, asociada a segregados de  $Cr$  pertenecientes a la mezcla eutéctica (flechas amarillas huecas).

Las imágenes BSE pertenecientes a la aleación recocida muestran diferencias microestructurales respecto a las de la aleación sin recocer. En la Figura 3.42.c, el crecimiento dendrítico de solución sólida  $Zr(Cr)$  no es tan evidente como el de la otra aleación. En este caso, los crecimientos de  $Zr$  aparecen como bloques (tonalidad clara) separados por grupúsculos sin aspecto de mezcla homogénea (tonalidad más oscura). Por lo tanto, la mezcla eutéctica se encuentra muy separada en  $Zr$  y partículas de  $ZrCr_2$ . La Figura 3.42.d ofrece valiosa información microestructural de las partículas de  $ZrCr_2$  que rodean la solución sólida  $Zr(Cr)$ . Efectivamente, en estas partículas se observa un cierto interlineado (flechas rosas macizas) que puede estar relacionado con los defectos de apilamiento y/o con maclado, propios de estructuras compactas. El hecho de que este interlineado aparezca en un mismo grano en diferentes direcciones sugiere la presencia de la fase de Laves  $C15$  en el material.<sup>s</sup>

<sup>s</sup> En las estructuras *fcc* existen cuatro posibilidades de planos de macla equivalentes, todos ellos pertenecientes a la familia  $\{111\}$ .





**Figura 3.42:** Imágenes BSE de la microestructura de las aleaciones: Z85 (a y b) y Z85A (c y d).

Los resultados de los análisis de composición EDX para ambas aleaciones y sus correspondientes fases se resumen en la Tabla 3.15.

compuesto	SIN recocido (Z85)			CON recocido (Z85A)		
	Zr (% at.)	Cr (% at.)	O (% at.)	Zr (% at.)	Cr (% at.)	O (% at.)
Global	84 (1)	16 (1)	-	85.7 (9)	13.3 (9)	-
ZrCr <sub>2</sub>	-	-	-	34.2 (8)	65.8 (8)	-
Matriz (Zr)	72 (4)	3 (1)	25 (4)	89 (2)	2 (2)	9 (3)
Eutética	71 (2)	29 (2)	-	-	-	-

**Tabla 3.15:** Análisis de composición EDX de la aleación y fases de las muestras Z85 y Z85A. En la aleación Z85 no fue posible analizar las partículas de ZrCr<sub>2</sub>. En la aleación Z85A no aparecen zonas de mezcla eutética claramente definidas, por lo que no se han indicado resultados de composición de dicha mezcla.

Teniendo en cuenta el margen de error, los valores de composición global en ambas aleaciones apenas se desvían del nominal de partida. Debido al reducido tamaño de las partículas de  $\text{ZrCr}_2$  que forman la mezcla eutéctica en la muestra sin recocer, fue imposible determinar su composición con los analizadores utilizados. Por el contrario, en la aleación recocida fueron analizados gran número de partículas del compuesto intermetálico, con una composición del 34.2 (8)% at. Zr y 65.8 (8)% at. Cr, de acuerdo con lo indicado en el diagrama de fases del sistema. Como en aleaciones anteriores, la solución sólida  $\text{Zr}(\text{Cr})$  en ambas muestras también contenía oxígeno. Según la zona de la partícula analizada, aparecieron grandes desviaciones en la proporción de Zr, Cr y O, por lo que los valores de la Tabla 3.15 para el  $\text{Zr}(\text{Cr})$  han de ser tomados con cautela. Por último, señalar que debido a que los componentes de la mezcla eutéctica en la aleación Z85 estaban distribuidos de forma muy homogénea, los valores de la tabla para dicha mezcla pueden considerarse fiables. En la aleación recocida no aparecen zonas de eutéctica claramente definidas, por lo que, para esta mezcla, no se han presentado resultados de composición.

Los difractogramas XRD de la Figura 3.43 indican que las partículas de  $\text{ZrCr}_2$  se presentan como única fase de Laves C15, ya que no aparece en ellos ningún pico que pueda ser asociado a las fases hexagonales. Este último resultado confirma lo señalado en el diagrama de fases, y es que, en muestras con ese valor de composición, tanto recocidas como sin recocer, la única fase posible es la cúbica C15. La baja intensidad de las reflexiones correspondientes a esta fase indican, a nivel cualitativo, una baja abundancia en el material. Además de la fase C15, en los dos difractogramas anteriores aparecen los picos característicos de la fase hexagonal alótropa  $\alpha\text{Zr}$  (matriz).



intensidad (u. a.)

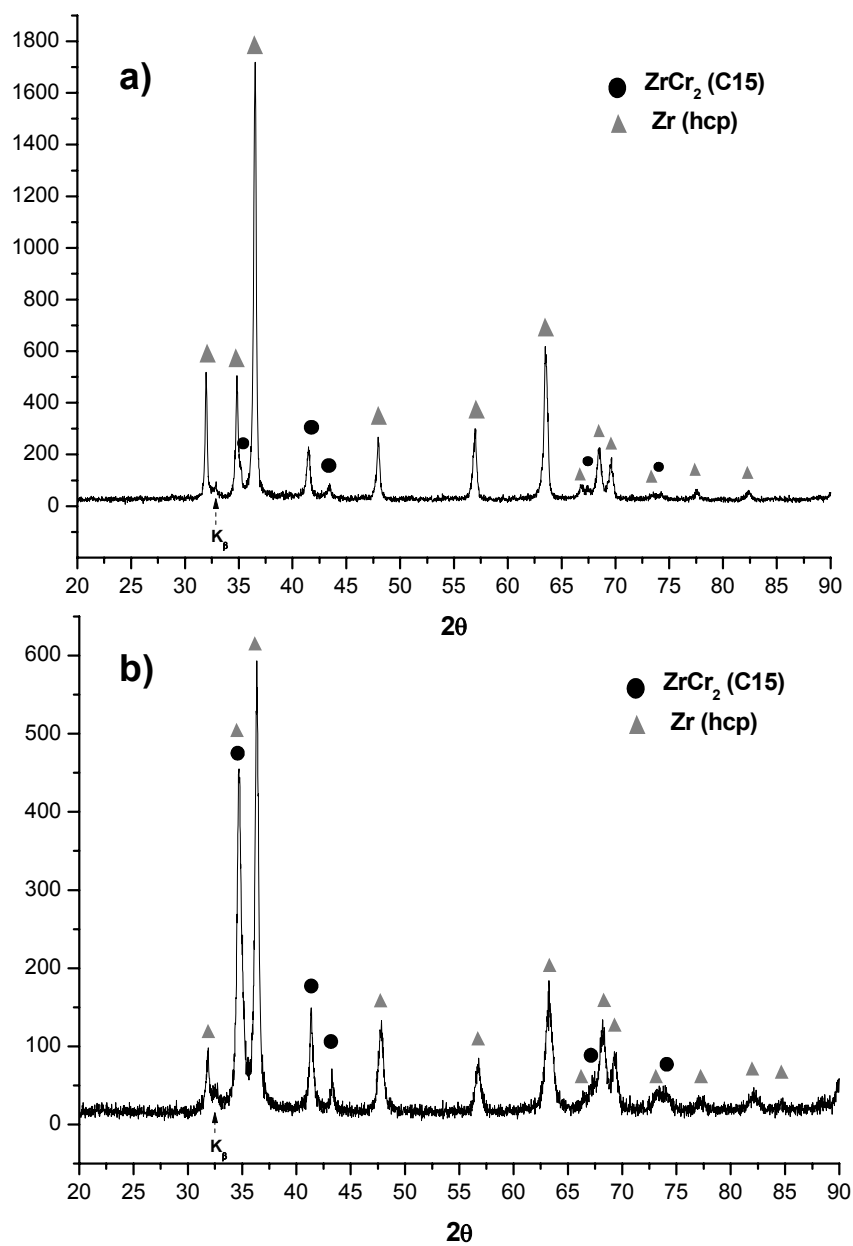


Figura 3.43: Difractogramas XRD de las aleaciones: a) Z85 y b) Z85A

## 3.5 DISCUSIÓN

### 3.5.1 COMPOSICIONES NOTABLES Y FASES MINORITARIAS

#### 3.5.1.1 MEZCLAS EUTÉCTICAS

Los diferentes diagramas de fases publicados del sistema binario Zr-Cr ponen de manifiesto ciertas discrepancias en cuanto a algunos valores que en ellos se refieren, así es el caso de la composición de las mezclas eutécticas. De los estudios más relevantes del sistema Zr-Cr pueden ser considerados tres diagramas de fases: el debido a Dogamala y colab.<sup>4</sup> (coincide plenamente con Alcock y colab.<sup>28</sup>); el de Arias y Abriata<sup>9</sup>, y por último, el de Zeng y colab.<sup>11</sup> Los valores de composición de las mezclas eutécticas indicados en los citados diagramas para ambos lados del rango de solubilidad del compuesto  $\text{ZrCr}_2$  vienen dados en la Tabla 3.16. También en esta tabla se incluyen los aportados por Kanazawa y colab.<sup>13</sup> (uno de los trabajos más recientes del sistema binario Zr-Cr), y los obtenidos en este trabajo doctoral.

diagramas/estudios	eutec. Lado rico Cr (%at. Zr)	eutec. Lado rico Zr (%at. Zr)
Dogamala [4]	20	72
Arias [9]	18	78
Zeng [11]	17	77
Kanazawa [13]	20.5	72
Este trabajo doctoral	20 (1)	71 (2)

**Tabla 3.16:** Valores de composición de las mezclas eutécticas indicados en los diferentes diagramas de fase (parte superior de la tabla) y trabajos considerados (parte inferior).

Los valores de composición obtenidos en este trabajo de Tesis coinciden prácticamente con los aportados por Dogamala y colab. y los más recientemente publicados por Kanazawa y colab., pese a haber utilizado, éstos últimos, un método diferente para su obtención: Kanazawa y colab. analizaron composiciones de aleaciones en las que apenas existían fases mayoritarias de Cr, Zr o  $\text{ZrCr}_2$ , exhibiendo prácticamente mezcla eutéctica (estas composiciones estarían muy próximas a las de dicha mezcla), y, a partir de los valores obtenidos, por interpolación, establecieron una aproximación para la composición de la mezcla. Por nuestra parte, y como ya se indicó en anteriores secciones, se analizaron, exclusivamente, las zonas de mezcla eutéctica más representativas en cada una de las aleaciones (zonas de mezcla homogénea), poniendo un especial cuidado en obtener resultados fiables con un bajo error. Estas precauciones hicieron que para el valor de la mezcla eutéctica

correspondiente al lado rico en Cr, únicamente se tuviesen en cuenta las muestras recocidas Z8A y la Z28A, y para la eutéctica correspondiente al lado rico en Zr, la muestra Z85.

Según la Tabla 3.16, el valor de composición de mezcla eutéctica más discrepante corresponde al del diagrama de Arias, concretamente para la mezcla correspondiente al lado rico en Zr.

La coincidencia de nuestros valores con dos de los cuatro trabajos publicados, unida al hecho de que las desviaciones estándar en nuestras medidas (1% at. Zr para el lado rico en Cr y 2% at. para el lado rico en Zr) sea menor que las que se obtienen al considerar los diferentes diagramas de fases del sistema (1.4% at. para el lado rico en Cr y 3% para el lado rico en Zr), otorgan un alto grado de fiabilidad a los resultados de este trabajo doctoral.

Con todo ello, podemos concluir que, de acuerdo con nuestro estudio, los valores de composición de las mezclas eutécticas quedan establecidos en el 20 (1) y 71 (2)% at. Zr para los lados rico en Cr y Zr, respectivamente.

### 3.5.1.2 ÓXIDOS DE Zr Y Cr

Además de las fases Cr(Zr),  $\alpha$ Zr(Cr),  $\alpha$ ZrCr<sub>2</sub>,  $\beta$ ZrCr<sub>2</sub> y  $\gamma$ ZrCr<sub>2</sub>, señaladas en el diagrama binario Zr-Cr, en este apartado se analizarán y discutirán nuevas fases y microestructuras que aparecieron al caracterizar las aleaciones utilizadas en este trabajo. Por su importancia, el óxido Zr<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub> y la nueva fase metaestable de tipo AB, ZrCr, serán discutidos en apartados diferentes.

Una de las fases que fue detectada con mayor frecuencia y con distintas técnicas de caracterización es el óxido ZrO<sub>2</sub>. Este óxido aparece en forma de partículas de morfología circular distribuidas por todo el volumen de las aleaciones con baja composición nominal de Zr, bien sean recocidas como sin recocer, manifestando una alta estabilidad (el ZrO<sub>2</sub> no ha sido detectado en las aleaciones con composición nominal rica en Zr). Una explicación de porqué este óxido aparece en muestras con baja abundancia de Zr se basa en que, tras alea este tipo de muestras, según el diagrama de equilibrio del sistema, se forma Cr y ZrCr<sub>2</sub> como primera y segunda fase (o al contrario, dependiendo de la composición), quedando una pequeña cantidad de Zr sin disolver en forma de partículas dispersas por la matriz; la baja proporción de O presente en el material, si se compara con la también baja proporción de Zr no disuelto, podría ser adecuada para, atendiendo al diagrama de equilibrio Zr-O<sup>29</sup>, formar la fase ZrO<sub>2</sub>. Si, por el contrario, se alea un material con alta proporción de Zr, tras la fusión se obtiene  $\alpha$ Zr y ZrCr<sub>2</sub> como fases mayoritarias, la proporción de oxígeno presente en el material tras el proceso de aleación resultaría, según el diagrama Zr-O, insuficiente como para poder formar el citado óxido, quedando en su lugar una solución sólida Zr(O) o el óxido Zr<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub>, anteriormente analizado.

Los óxidos de Cr:  $\text{Cr}_3\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$  y  $\text{CrO}_{0.87}$ , aparecen en aleaciones muy ricas en Cr (92% at. Cr), y sólo han podido ser detectados mediante XRD. De ellos, sólo el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es estable, por lo que ninguno de los restantes viene indicado en los diagramas de fases del sistema Cr-O. La existencia de estos óxidos en el material viene favorecida por el tratamiento de homogenización y ello explica que sólo hayan sido detectados en muestras recocidas.

Es destacable en la aleación recocida Z8A la existencia de una fase de Cr de naturaleza metaestable a temperatura ambiente con estructura cúbica  $Pm\bar{3}n$  (difractograma de la Figura 3.5.b). El hecho de que este tipo de Cr no aparezca en la aleación sin recocer y tampoco aparezca como material residual en forma de polvo adherido a las paredes del horno tras la preparación de la muestra, hace pensar que es el tratamiento de recocido el que facilitaría su formación. Así mismo, existen publicaciones sobre este Cr metaestable<sup>16</sup>, y por lo indicado en ellas, y al contrario de lo que nosotros hemos comprobado, se formaría por evaporación-condensación en atmósfera de Ar de alta pureza a baja presión durante el proceso de aleación.

### 3.5.1.3 EL ÓXIDO $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$

El  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  es un óxido del tipo  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}$  y se genera tanto en procesos de aleación como de homogenización térmica de compuestos intermetálicos del tipo  $\text{AB}_2$ . Como ya fue comentado, los óxidos  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}$  han sido estudiados y analizados en la literatura, concretamente, al tratarse de aleaciones multicomponentes basadas en  $\text{TiMn}_2$  ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y)_2$ ).<sup>21,22,24,27</sup> Sin embargo, hasta donde nosotros conocemos, no se han encontrado referencias a la existencia de estos óxidos en aleaciones binarias de Zr y Cr, y por lo tanto, se desconoce la influencia que pudiesen tener sobre las fases y microestructuras que se forman en estas aleaciones. El hecho de que el óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  haya sido detectado y analizado durante este estudio del diagrama de fases, va a representar una novedosa y valiosa aportación en el conocimiento del sistema binario Zr-Cr. En esta sección únicamente se discutirá sobre la formación del óxido y su estabilidad, dejando para el Capítulo 4 el análisis de la influencia o relación que este óxido pueda tener sobre el compuesto  $\text{ZrCr}_2$ , concretamente, en cuanto a la propiedad de polimorfismo se refiere.

Después del análisis de caracterización sobre muestras sin recocer y recocidas de tipo Z33 y Z36 se puede concluir que el óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  se genera durante el proceso de aleación en el horno de arco, y, al contrario que en los compuestos basados en  $\text{TiMn}_2$ , se descompone durante el tratamiento de recocido a temperaturas superiores a 1373 K.

El hecho de que dicho óxido se haga más evidente en aleaciones con composición nominal del 36% at. Zr, ricas en Zr respecto a la composición

nominal estequiométrica  $\text{ZrCr}_2$ , indicaría que el exceso de Zr en las muestras, junto al O proveniente de la atmósfera residual o del Zr comercial de partida, favorecen su formación. Un aumento de la proporción de Zr en las aleaciones podría ser suficiente para evitar que este óxido se formase, quedando el oxígeno disuelto en la matriz o como parte de la solución sólida  $\text{Zr(O)}$  (en las muestras Z41 y Z85 no aparece).

Como ha sido comprobado en la Sección 3.4.5 (Figuras 3.20 y 3.22), el tratamiento de recocido a 1573 K descompone totalmente el óxido en las fases C15 ( $\text{ZrCr}_2$ ) y  $\alpha\text{Zr}$ , quedando, principalmente, el excedente de O como elemento intersticial en esta segunda fase. Efectivamente, tras el recocido, el análisis semicuantitativo mediante WDS y EDX no indicó existencia de O en la matriz ( $\text{ZrCr}_2$ ), pero, por el contrario, el O siempre aparece asociado a la fase  $\alpha\text{Zr}$ , si bien en proporciones muy variables. Es conveniente indicar que en muestras sin recocer con composición nominal estequiométrica (Z33), el óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  sólo se detectó mediante XRD, sin poder ser observado mediante técnicas de imagen OM y SEM, lo que sugería una muy baja abundancia en el material. Basándonos en la hipótesis del párrafo anterior, este hecho podría explicarse por la baja proporción de solución sólida de Zr existente en este tipo de muestras. En aleaciones de composición nominal estequiométrica recocidas (Z33A), no se detectó la presencia de este óxido, lo que vuelve a confirmar que el tratamiento de recocido lo desestabiliza.

Por otra parte, ya se demostró en la Sección 3.4.5.1 que la adición de pequeñas cantidades de Mm ejercen un efecto inhibitor en la formación del citado óxido. En este caso, el oxígeno se incorpora al Mm como elemento intersticial o formando óxidos con sus elementos base ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , etc.). Esta última afirmación viene confirmada por los resultados de composición indicados en la Tabla 3.13, en la que la proporción de O en el Mm que forma parte de la aleación es mucho mayor que la proporción de O en el Mm de partida.

#### 3.5.1.4 NUEVA FASE METAESTABLE DE TIPO AB

Como se indicó en la Sección 3.2, y hasta donde nosotros conocemos, en el sistema Zr-Cr sólo han sido investigadas dos fases metaestables: la martensítica  $\alpha'$  (*hcp*) y la fase  $\omega$  (hexagonal). Los resultados obtenidos tras la caracterización mediante EDX y TEM en una muestra de tipo Z36 (Sección 3.4.5.2,) han probado la existencia de una nueva fase cristalina metaestable en el sistema Zr-Cr. Esta fase, con estequiometría cercana a la equiatómica, posee estructura cúbica *fcc* con parámetro de red de  $\sim 0.817 \text{ nm}$ .<sup>30</sup>

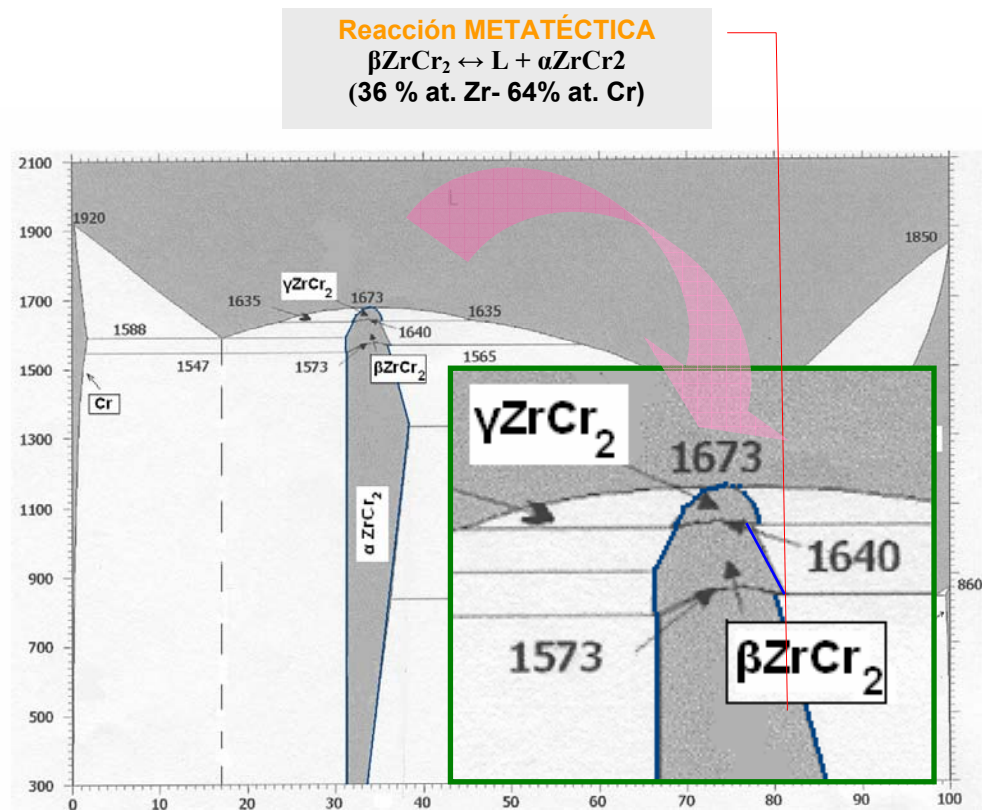
Con objeto de entender la formación de esta nueva fase, es conveniente analizar otras fases de composición equivalente presentes en sistemas binarios

similares. Así, en los sistemas Fe-Ti, Mn-V y Mn-Ti han sido encontradas, respectivamente, las fases FeTi, MnV y MnTi<sup>29</sup>; dichas fases son estables y poseen estructura cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ) en el caso del FeTi y MnV, o tetragonal ( $P4_2/mnm$ ) para el MnTi.<sup>31,32,33,34</sup> Sin embargo, no existen fases estables de este tipo en el sistema Zr-Cr. Por otro lado, en el sistema Ti-Cr, la formación de fases metaestables como el  $\beta$ -TiCr ha sido investigada y, según lo publicado, esta fase puede ser sintetizada en aleaciones con composición 50% at. Ti y 50% at. Cr, mediante tratamiento térmico seguido por un templado, y también, en aleaciones de composición TiCr<sub>2-x</sub> ( $x=0; 0.2; 0.5$ ), mediante aleación mecánica<sup>35</sup>. La estabilización del  $\beta$ -TiCr está ligada a la existencia de solución sólida continua Ti(Cr) a altas temperaturas en el sistema. Este tipo de solución sólida tampoco existe en el sistema binario Zr-Cr, lo que sugiere que el mecanismo de formación de la fase ZrCr ha de ser diferente. También, es común en aleaciones Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>(Mn<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>)<sub>2</sub>, basadas en fases de Laves TiMn<sub>2</sub>, encontrar fases con composición (Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>(Mn<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>, cercana a la equiatómica. Estas fases se estabilizarían mediante la aportación de oxígeno en los procesos de aleación, y su análisis estructural indican que cristalizan según la estructura cúbica centrada en las caras ( $Fd\bar{3}m$ ) mostrando la fórmula general A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O.<sup>23,24</sup> Un ejemplo de dichas fases perteneciente al sistema Zr-Cr, descubierto y analizado en este trabajo doctoral, es el óxido Zr<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub>. Por los resultados expuestos en la Sección 3.4.5.1, el óxido Zr<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub> cristaliza en el sistema cúbico  $fcc$  ( $Fd\bar{3}m$ ) y posee un parámetro de red de 1.19690 (2) nm, por lo que, la posibilidad de poder asociar dicho óxido a la fase metaestable ZrCr (0.817 nm) también ha de ser descartada.

Por lo tanto, el mecanismo de formación de la nueva fase metaestable ZrCr encontrada en el sistema Zr-Cr no puede ser fácilmente extrapolado desde fases con composiciones similares presentes en otros sistemas binarios equivalentes. Sin embargo, basándose en el diagrama de fases del sistema, en el que Zeng y colab.<sup>11,36</sup> proponen la reacción metatética  $\beta\text{ZrCr}_2 \leftrightarrow L + \alpha\text{ZrCr}_2$  (Figura 3.44) para una temperatura de 1838 K y única composición del 36% at. Zr, podría explicarse la formación de esta nueva fase metaestable: la fase líquida formada durante la citada reacción tiene una composición parecida a la equiatómica, máxime si se tiene en cuenta que el proceso de enfriamiento es rápido, lo que implicaría que la curva de *liquidus* podría desplazarse hacia la zona pobre en Zr; la subsecuente cristalización de la fase *liquidus* en la fase estable de Laves C15 estaría parcialmente impedida debido al necesario ajuste composicional, y, por lo tanto, la cristalización de la fase líquida en una estructura cúbica de tipo  $fcc$  sería factible.

El hecho de que esta fase se haya encontrado en muestras con un estrecho rango de composición entorno al de la reacción metatética, unido a que la cantidad de fase formada a partir del *liquidus* sea muy baja (por lo

esperado según el diagrama de fases), reforzaría la anterior hipótesis, al mismo tiempo que explicaría la dificultad de su caracterización.



**Figura 3.44:** Diagrama de fases del sistema Zr-Cr en el que se detalla la reacción metatéctica  $\beta\text{ZrCr}_2 \leftrightarrow \text{L} + \alpha\text{ZrCr}_2$ .

A modo de conclusión la Tabla 3.17 muestra las fases minoritarias encontradas en este trabajo para el sistema binario Zr-Cr, pudiendo destacarse la presencia del óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$  (como se verá en el Capítulo 4, este óxido puede influir indirectamente en el polimorfismo que exhibe el compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$ ), y la nueva fase metaestable  $\text{ZrCr}$ , por la novedad que supone su descubrimiento.

Zona diagr.	Fase	Grupo crist.	Tecn. detección	muestras	evidencia
A	ZrO <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> /c (#14)	SEM, EDX, XRD, OM	Z8, Z8A	alta
	Cr (metaestable)	Pm3n	XRD	Z8A	alta
	Cr <sub>3</sub> O	Pm-3n	XRD	Z8A	baja
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R-3c	XRD	Z8A	media
	CrO <sub>2</sub>	tetragonal	XRD	Z8A	baja
	CrO <sub>0.87</sub>	Fm-3m	XRD	Z8A	baja
B	ZrO <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> /c (#14)	SEM, EDX, OM	Z28	alta
C	ZrO <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> /c (#14)	SEM, MO	Z33A	baja
	Zr <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>0.5</sub>	Fd-3m	SEM, EDX, XRD, OM	Z33, Z36	alta
	ZrCr (nueva fase)	fcc	TEM, EDX	Z36	alta
D	Zr <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>0.5</sub>	Fd-3m	XRD	Z41	baja
E	No se detectaron fases minoritarias				

**Tabla 3.17:** Microestructuras y fases en el sistema binario Zr-Cr.

En la tabla anterior se indica la zona del diagrama de fases (Figura 3.1) en las que se observaron fases minoritarias, el grupo cristalográfico (cuando es conocido), las técnicas de caracterización y aleaciones en las que fueron detectadas, y, por último, el grado de evidencia, a modo cualitativo, con que fueron observadas.

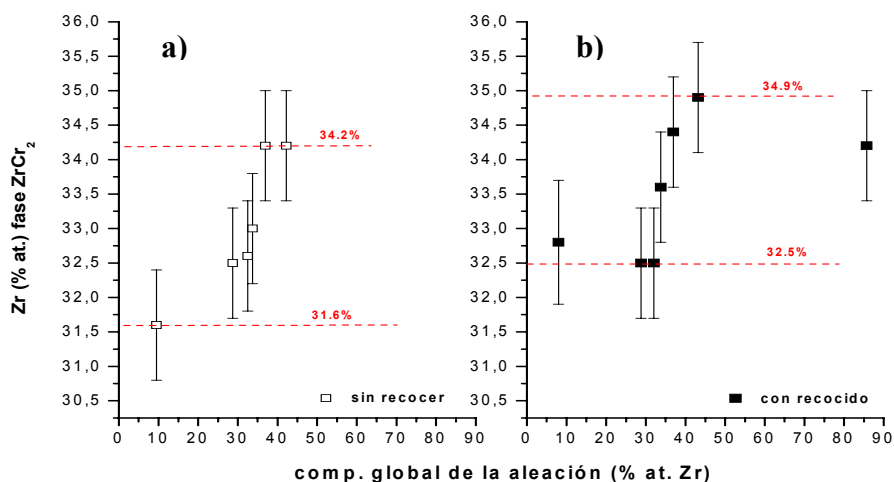
### 3.5.2 RANGO DE EXISTENCIA DEL COMPUESTO ZrCr<sub>2</sub>. VARIACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED DE LA FASE C15

A la hora de determinar los límites de composición del rango de solubilidad del compuesto intermetálico ZrCr<sub>2</sub>, en el presente estudio se ha utilizado un método experimental basado en la representación gráfica de los valores de composición del compuesto según la composición global de las aleaciones estudiadas. Autores como Kanazawa y colab.<sup>13</sup> han utilizado el mismo método pero teniendo en cuenta los valores de composición nominal en vez de la global de las aleaciones. Dado que no existen evidencias de pérdidas significativas de Zr o Cr durante el proceso de preparación de las muestras, se espera que los resultados obtenidos de composición al aplicar ambos métodos sean comparables.

Para la determinación del rango de solubilidad del compuesto intermetálico se elaboraron las dos gráficas de la Figura 3.45, una perteneciente a las muestras sin recocer (3.45.a), y la otra a las muestras recocidas (3.45.b). En ambas gráficas se distinguen tres zonas según el valor de composición del ZrCr<sub>2</sub> presente en las aleaciones. En la primera zona, el valor más bajo de Zr en el compuesto marcará el límite inferior de su rango de solubilidad; en la segunda zona, se observa un aumento de Zr en el compuesto en función de la composición global de la aleación; por último, en la tercera zona, el valor máximo de Zr en el compuesto indicará el límite superior de su rango de solubilidad.



Según las dos gráficas de la Figura 3.45, el límite inferior para las muestras sin recocer queda establecido en 31.6 (8)% at. Zr, y 32.5 (8) para las muestras recocidas. La diferencia entre estos dos valores se debe a que en las muestras sin recocer de composición pobre en Zr, el rápido enfriamiento del fundido en el horno de arco dificulta la difusión de Zr hacia el  $\text{ZrCr}_2$ . En las muestras recocidas, el tratamiento térmico facilitaría dicha difusión. Por ello, considerando que las muestras recocidas ofrecen valores más próximos a los de equilibrio, se ha de considerar el 32.5 (8)% at. Zr como límite inferior del rango de solubilidad del  $\text{ZrCr}_2$ .



**Figura 3.45:** Composición de  $\text{ZrCr}_2$  *versus* composición global. a) Muestras sin recocer; b) muestras recocidas.

Tomando de nuevo la aleación recocida, el valor más alto de solubilidad de Zr en el compuesto  $\text{ZrCr}_2$  resulta de 34.9 (8)% at. Zr.

Del mismo modo que en la sección anterior, la Tabla 3.18 indica los valores límite para el rango de solubilidad del  $\text{ZrCr}_2$  publicados en dos de los diagramas de fases anteriormente citados y los dos estudios sobre el sistema binario Zr-Cr considerados.<sup>†</sup>

diagramas/estudios	límite inf. (%at. Zr)	límite sup. (%at. Zr)
Arias [9]	~ 31	~36
Zeng [11]	~ 31	~38
Kanazawa [13]	~ 31	~ 34
Este trabajo doctoral	32.5 (8)	34.9 (8)

**Tabla 3.18<sup>u</sup>:** Valores límites de composición para el rango de solubilidad del  $\text{ZrCr}_2$ .

<sup>†</sup> El diagrama de fases de Dogamala y colab.[4] no ofrece valores para el rango de solubilidad.

<sup>u</sup> Dentro de los dos límites obtenidos de los diagramas de fase de la tabla quedan incluidos los rangos de solubilidad de cada una de las fases de Laves.

El valor del límite inferior obtenido en este trabajo doctoral, resulta algo superior a los proporcionados por los dos diagramas de fases y el último trabajo publicado sobre el sistema binario. Según éstos últimos, el límite inferior de solubilidad del Zr en el compuesto intermetálico quedaría establecido en torno a 31% at. Zr (este valor se mantiene constante para cualquier valor de temperatura de equilibrio). Tras el análisis de imagen BSE de la muestra recocida Z32A (Figura 3.11), la aparición de multitud de zonas de mezcla eutéctica no puede ser explicada si consideramos ese valor como límite inferior, ya que, para esta muestra (composición global del 32.0 (8)% at. Zr), según los citados diagramas de fase, únicamente podría existir el compuesto  $\text{ZrCr}_2$ . Por ello, proponemos como valor de composición para el límite inferior del rango de solubilidad del compuesto  $\text{ZrCr}_2$ , el obtenido en este trabajo de Tesis: 32.5 (8)% at. Zr.

Comparar los límites superiores del rango de solubilidad resulta más complicado, ya que, por lo indicado en el diagrama de fases de Zeng y colab., este límite es variable en dependencia con la temperatura de equilibrio del sistema.<sup>v</sup> Por lo indicado en los difractogramas de las Figuras 3.40 y 3.43, correspondientes a las muestras recocidas Z41A y Z85A, en ambas aleaciones únicamente fue detectada la fase alótropa  $\alpha\text{Zr}$ , esto significa que, según el diagrama de Zeng, el límite superior obtenido en nuestros análisis sólo debería ser comparado con los valores que ofrece el diagrama a temperaturas por debajo de 1108 K. El valor del diagrama para esa temperatura, ~35% at. Zr, es prácticamente coincidente con el que se ha obtenido en este trabajo.

Como se comentó anteriormente, dentro del rango de solubilidad del compuesto intermetálico, la abundancia de Zr crece en función de su composición global (% at. Zr). Un efecto directo de la variación de composición en las muestras es la variación del parámetro de red del compuesto. Por lo expuesto en la Sección 3.4, todas las aleaciones sin recocer presentaron como primera o segunda fase el compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$  en sus variedades polimórficas cúbica y hexagonales. Los picos de Bragg más significativos de las tres fases de Laves se yuxtaponen, lo que no deja de ser un inconveniente a la hora de determinar con precisión los parámetros de red de cada una de estas estructuras. Por esta razón, y con el fin de obtener unos resultados fiables, a la hora de relacionar el parámetro de red con la composición de las muestras sólo se han tenido en cuenta las aleaciones sometidas a tratamiento de recocido, ya que en todas ellas, el compuesto  $\text{ZrCr}_2$  posee una única fase de Laves: la cúbica

---

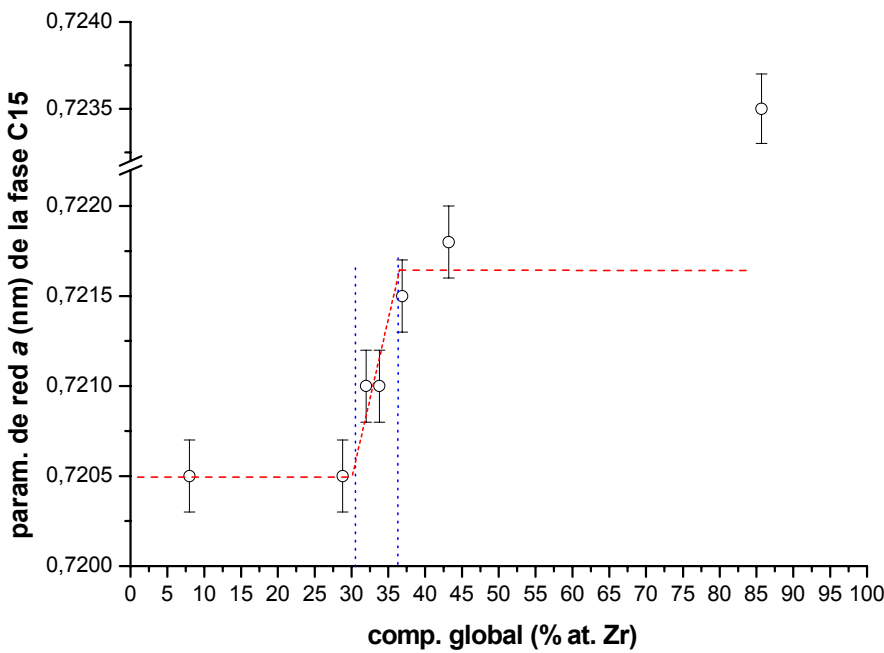
<sup>v</sup> El diagrama de Arias no tiene bien definida la zona correspondiente al límite superior del rango de solubilidad (lado del Zr).

C15.<sup>w</sup> La Tabla 3.19 muestra los parámetros de red de esta fase en función de su composición y también de la composición global de las muestras analizadas.

Comp. global (% at. Zr)	Comp. ZrCr <sub>2</sub> (% at. Zr)	Recocidas <sup>x</sup> a (nm)
8 (2)	32.8 (9)	0.7205 (2)
28.8 (8)	32.5 (8)	0.7205 (2)
32.0 (8)	32.5 (8)	0.7210 (2)
33.8 (8)	33.6 (8)	0.7210 (2)
36.9 (8)	34.4 (8)	0.7215 (2)
43 (2)	34.9 (8)	0.7218 (2)
85.7 (9)	34.2 (8)	0.7235 (2)

**Tabla 3.19:** Parámetros de red de la fase C15 en las aleaciones recocidas.

La gráfica de la Figura 3.46 muestra la evolución del parámetro de red en función de la composición global de cada una de las aleaciones recocidas utilizadas en nuestro estudio.

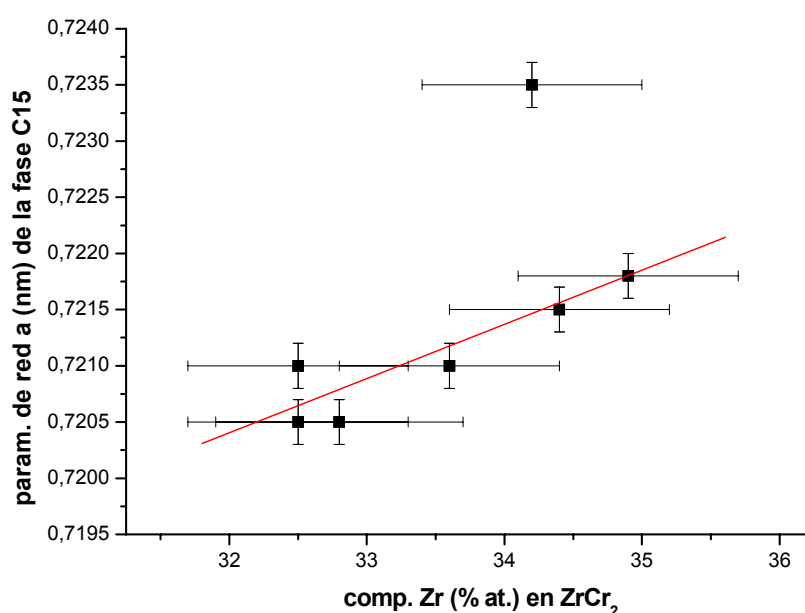


**Figura 3.46:** Variación del parámetro de red en función de la composición global en las aleaciones con tratamiento de recocido.

<sup>w</sup> De las aleaciones sin recocer, sólo la Z85 poseía como fase única la fase de Laves C15.  
<sup>x</sup> Utilizando el software FULLPROF, en los difractogramas obtenidos a partir de material en volumen, se pudo asignar un error a las medidas del parámetro de red de 0.0002 nm.

En esta última gráfica, las líneas horizontales discontinuas de color rojo indican el valor promedio del parámetro de red de la fase C15 de las muestras representativas de las zonas de dos fases<sup>y</sup> (0.7205 nm para la zona pobre en Zr y 0.72165 nm para la zona rica en Zr<sup>z</sup>), y la línea discontinua oblicua de color rojo el ajuste lineal de los datos pertenecientes al rango de solubilidad de la fase C15. De la intersección de estas tres líneas se obtiene, de forma aproximada, un rango de solubilidad del compuesto  $\text{ZrCr}_2$  definido por los límites ~31% y ~36% at. Zr. Estos valores resultan próximos a los que se obtuvieron anteriormente de la Figura 3.45.b, si se tienen en cuenta los márgenes de error indicados. Con todo ello, el error que conlleva el ajuste de los valores del parámetro de red en la zona del rango de existencia del compuesto en la gráfica de la Figura 3.46, hace que consideremos más fiables para los límites de dicho rango a los valores obtenidos de la Figura 3.45.b, expresados en la Tabla 3.18.

Un modo más preciso de evaluar la variación del parámetro de red de la fase C15 en función de la estequiometría del compuesto intermetálico, se obtiene al relacionar dicho parámetro con el valor de composición de Zr (% at.) en el compuesto, presente como primera o segunda fase en cada una de las aleaciones (Figura 3.47).



**Figura 3.47:** Variación del parámetro de red de la fase C15 en función de la composición del compuesto  $\text{ZrCr}_2$  en aleaciones con tratamiento de recocido.

<sup>y</sup> Ha de suponerse que en las zonas de dos fases la composición real del compuesto  $\text{ZrCr}_2$  no varía y por ello tampoco su parámetro de red.

<sup>z</sup> En estos promedios no se ha tenido en cuenta la muestra con composición global 85.7 (9) % at. Zr por presentar una anomalía en el parámetro de red.

La línea recta de la gráfica de la Figura 3.47 representa el ajuste por mínimos cuadrados de todos los datos considerados en este estudio a excepción del correspondiente a la aleación Z85A. El parámetro de red de esta última aleación representa una anomalía (0.7235 nm) al ser comparado con los parámetros de las aleaciones restantes (ver también la Figura 3.46). Una explicación a esta anomalía consiste en que, atendiendo al diagrama de fases del sistema binario Zr-Cr, para una composición nominal del 85% at., la fase C15 se forma directamente desde el líquido y no como consecuencia de la transformación polimórfica C14→C15 vía C36 (lo que sucede en las demás muestras), por lo que esta fase C15 podría poseer diferencias estructurales respecto a las formada mediante las citadas transformaciones.

Efectivamente, las transformaciones de fase mediante los mecanismos de cizalla<sup>aa</sup> (no difusivos) explicados en el Capítulo 1, obligan, por razones geométricas, a que la relación entre los parámetros de red de las fases hexagonales y cúbica tengan que obedecer a las expresiones:<sup>37</sup>

$$\frac{c}{a} = \frac{c'}{2a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \quad (3.1)$$

$$a' = \frac{\sqrt{3}}{2}c = \frac{\sqrt{3}}{4}c' \quad (3.2)$$

Donde ( $a$ ,  $c$ ) y ( $a$ ,  $c'$ ) son los parámetros de red de las fases hexagonales C14 y C36, respectivamente, y  $a'$  es el parámetro de red de la fase cúbica C15. En las muestras sin tratamiento de recocido, los parámetros de red promedio de la fase C14 resultaron:  $a=0.5102$  (2) nm y  $c=0.8310$  (2) nm, y  $a=0.5115$  (2) nm y  $c'=1.6620$  (2) nm para la fase C36 (los valores entre paréntesis indican la desviación estándar de las medidas). Al aplicar estos valores en las expresiones (3.1) y (3.2), el parámetro de red de la fase cúbica que se obtendría tras la transformación (tratamiento de recocido) sería de ~0.7197 (2) nm, valor claramente inferior al del parámetro de red que presenta la muestra Z85A, y en total acuerdo con lo esperado según la gráfica de la Figura 3.47, reforzando la hipótesis anterior.

---

<sup>aa</sup> *Synchroshear*.

La variación del parámetro de red con la estequiometría en las fases de Laves está relacionada con los defectos de tipo puntual que presentan estas fases: átomos intersticiales, vacantes y antisitios. Ya se comentó en el Capítulo 1 (Sección 1.2.5) que el primer tipo de defecto puede ser descartado en estas fases cristalográficas debido al alto grado de empaquetamiento atómico que dichas fases poseen. Estudios recientes han demostrado que son los antisitios, o antisitios unidos a vacantes, los defectos constitucionales que mejor explican la falta de estequiometría.<sup>13,38,39</sup> En la zona correspondiente al lado pobre en Zr resulta verosímil el hecho de que sean los átomos de Cr los que tomen las posiciones asignadas al Zr, no existiendo razones de naturaleza geométrica que impidan tal sustitución (el radio atómico del Cr es menor que el del Zr). Sin embargo, más complicado resultaría entender que en la zona rica en Zr, sea este mismo tipo de defecto el que explique la variación estequiométrica (ahora un átomo de Zr sustituiría a uno de Cr).

Un método frecuentemente utilizado para conocer si son los antisitios el tipo de defecto que explicaría la variación de estequiometría, consiste en comparar los parámetros de red obtenidos de los datos experimentales con los aportados por un modelo ideal de estructura de Laves<sup>40</sup> basado en la siguiente expresión:

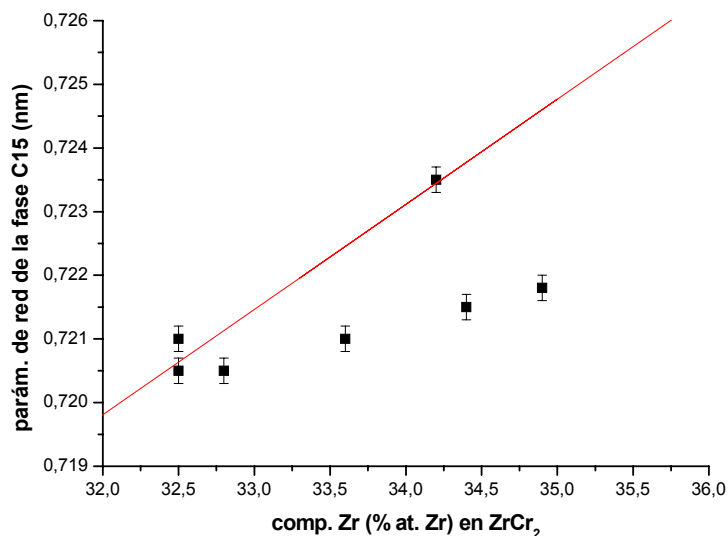
$$a^3 = \frac{24 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R_{ave}^3}{0.71} \quad (3.3)$$

Donde  $a$  es el parámetro de red de la celda unidad, el factor 24 representa el número de átomos en la celda unidad (8 de Zr y 16 de Cr), 0.71 indica el volumen relativo de ocupación, y  $R_{ave}$  es el radio promediado de Goldsdmidt de los átomos de la celda, calculado mediante la Ley de Vegard:

$$R_{ave} = x \cdot R_{Zr} + (1 - x) \cdot R_{Cr} \quad (3.4)$$

En esta última expresión,  $R_{Zr}$  y  $R_{Cr}$  representan los tamaños atómicos de Goldsdmidt del Zr y del Cr, respectivamente.

En la gráfica de la Figura 3.48 se representan mediante una línea continua de color rojo los valores del parámetro de red obtenidos tras aplicar la expresión (3.3), y los cuadrados rellenos los valores del parámetro de red de la fase C15 con su error asociado.



**Figura 3.48:** Comparación entre datos experimentales (composición del compuesto  $ZrCr_2$  versus parámetro de red de la fase C15) y los obtenidos mediante la ley de Vegard.

De la figura anterior se deduce que el modelo basado en antisitios, donde los átomos de Cr sustituyen a átomos de Zr, se ajusta mejor para valores de concentración cercanos a la frontera del lado pobre en Zr pertenecientes al rango de existencia del compuesto  $ZrCr_2$ , al mismo tiempo que señala su incapacidad a la hora de explicar los resultados correspondientes al lado opuesto de dicho rango, donde serían los átomos de Zr los que sustituirían parcialmente a los de Cr. Sin embargo, el valor del gráfico correspondiente a la aleación Z85A (34.2%; 0.7235 nm) se ajusta al modelo basado en antisitios. Este hecho puede ser explicado si se tiene en cuenta que, como se advirtió anteriormente, la fase C15 obtenida durante la aleación de la muestra Z85 no se ha formado como consecuencia de la transformación polimórfica  $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$ , y por lo tanto no está sujeta a las restricciones geométricas que imponen las fases hexagonales C14 y C36 (sería muy difícil explicar los movimientos por mecanismos de cizalla si se supone que en las tricapas tipo sándwich -Capítulo 1- los átomos de Zr sustituyan a los de Cr). Durante el enfriamiento del líquido rico en Zr, los átomos de este elemento podrían ubicarse en posiciones correspondientes al Cr provocando un aumento del parámetro de red.

A día de hoy siguen existiendo discrepancias en cuanto al tipo de defectos que ha de asociarse a la desviación estequiométrica en el compuesto  $ZrCr_2$ . Fleischer<sup>41</sup>, en un trabajo sobre la dureza y resistencia mecánica del  $ZrCr_2$  y del  $MgCu_2$ , asignó a defectos de tipo antisitio la falta de estequiometría en ambos lados de la zona de existencia del compuesto intermetálico  $ZrCr_2$ . En el

ya citado trabajo de Kanazawa y colab., basándose en un estudio densimétrico sobre el compuesto  $\text{ZrCr}_2$ , concluyen que serían defectos de tipo antisitio añadido a vacantes (los defectos de vacantes facilitan las transformaciones por cizalla) lo que explicaría la variación de estequiometría en la zona rica en Zr del rango de solubilidad del compuesto. Sin embargo, en un posterior trabajo realizado por Krêmar y colab.<sup>39</sup>, empleando cálculos basados en primeros principios en los que se relaciona el tipo de defecto con la entalpía de formación del compuesto o fase, concluyeron que en un rango de temperaturas comprendido entre 700 K y 1200 K, son los defectos de tipo antisitio los dominantes en ambos lados del rango de existencia del compuesto intermetálico.

Los resultados experimentales del parámetro de red obtenidos en este trabajo no apoyan la posibilidad de antisitios a la hora de explicar la estequiometría del  $\text{ZrCr}_2$  correspondiente el lado rico en Zr. En su lugar, la idea de Kanazawa y colab. basada en la existencia conjunta de antisitios y vacantes podría ser más acertada. Por otro lado, cuando aleamos muestras con composición nominal fuera del rango de existencia del compuesto y en las que la fase C15 no puede formarse desde la fase C36 (zona de dos fases: eutéctica + Zr), el parámetro de red medido si es compatible con la posibilidad de que sean antisitios el tipo de defecto que explique la variación de estequiometría para esa zona del rango de solubilidad del compuesto.

Con todas estas consideraciones, sería interesante un estudio más amplio sobre el parámetro de red de las fases de Laves en aquellas aleaciones que cubran un rango de composición nominal comprendido entre el 78 y 95% at. Zr, donde la fase de Laves C15 se forma sin pasar por las transformaciones de estado sólido entre las fases C14 y C36. El análisis densimétrico y el análisis estructural de estas aleaciones confirmarían la existencia de dos fases C15 diferentes: una que surge como consecuencia de las transformaciones polimórficas en estado sólido y en la que la variación del parámetro de red de la fase C15 respecto a la estequiometría del compuesto intermetálico podría ser explicada mediante un modelo basado en vacantes y antisitios; y la otra, que surge como una transformación directa desde el estado líquido, en la que la variación de su parámetro de red sería explicado exclusivamente mediante un modelo de antisitios.



### 3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> McQuillan, M. K., Commonwealth of Australia, Dept. of Supply, Aeronautical Research Laboratories Report SM-165, (1951).
- <sup>2</sup> Hayes, E. T., Roberson, A. H., and Davies, M. H., Journal of Metals, Trans. AIME, 194, (1952), 304.
- <sup>3</sup> Wallbaum, H. J., Naturwiss, 30, (1942), 149.
- <sup>4</sup> Dogamala, R. F., McPherson, D. J., and Hansen, M., Journal of Metals, Trans. AIME, 197, (1953), 279.
- <sup>5</sup> Rostoker, W., Trans. AIME, 197, (1953), 282.
- <sup>6</sup> Alisova, S. P., Budberg, P. B., and Shakhova, K. I., Soviet Physics-Crystallography. Vol. 9, (3), (1964).
- <sup>7</sup> Svechnikov, V. N., and Spector, A. Ts, Russ. Met., 4, (1971), 141.
- <sup>8</sup> Pet'kov, V. V., Prima, S. B., Tret'yachenko, L. A., and Kocherzhinskii, Yu. A., Metallofiz, 46, (1973), 80.
- <sup>9</sup> Arias, D., and Abriata J. P., Bull. Alloy Phase Diagrams, 7, (3), (1986).
- <sup>10</sup> Okamoto, H., J. Phase Equilibria, 14, (6), (1993), 768.
- <sup>11</sup> Zeng, K., Härmäläinen, M., Luoma, R A., Thermodynamic Assessment of the Cr-Zr System. Zeitschrift fur Metallkunde 84, (1993) 23-28.
- <sup>12</sup> Massalski, T.B., Murria, J.L., Bennett, L.H., Baker, H., in: Binary alloy phase diagram. Metals Park (OH): American Society for Metals, (1986), 882.
- <sup>13</sup> Kanazawa, S., Kaneno, Y., Inoue, H., Kim, W.- Y., Takasugi, T., Intermetallics, 10, (2002), 783-792.
- <sup>14</sup> Keys, L. H., Johanson, G., and Malin, A. S., J. Nucl. Mater., 59, (1976), 137.
- <sup>15</sup> Hatt, B. A., Roberts, J. A., and Williams, G. I., Nature, 180, (1957), 1406.
- <sup>16</sup> Kimoto Nishida, J. Phys. Soc. Jpn, 22, (1967), 744.

- 
- <sup>17</sup> Sawada, H., *Mater. Res. Bull.*, 29, (1994), 239.
- <sup>18</sup> Schoenberg, N., *Acta Chem. Scand.*, 8, (1954), 221..
- <sup>19</sup> Dufek, V., Petru, F., Brozek, V., *Monatsh. Chem.*, 98, (1967), 2424,.
- <sup>20</sup> Bondars, B., Heidemane, G., Grabis, J., Laschke, K., Boysen, H., Schneider, J., Frey, F., *J. Mater. Sci.*, 30, (1995), 1621.
- <sup>21</sup> Rotella, F.J., Flotow, H.E., Gruen, D.M., Jorgensen, J.D., *J. Chem. Phys.*, 79, (1983), 4522.
- <sup>22</sup> Cuevas, F., Villeroy, B., Leroy, E, Olier, P., Latroche, M., *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447, (2007), 218-223.
- <sup>23</sup> Huot, J., Akiba, E., Iba, H., *Journal of Alloys and Compounds*, 228, (1995), 181-187.
- <sup>24</sup> Shudo, Y., Ebisawa, T., Itoh, H., *J. Alloys Compounds*, 356-357, (2003), 497-500
- <sup>25</sup> Young, R. A. (Eds.), *The Rietveld Method*, International Union Of Crystallography. Oxford University Press, 2002.
- <sup>26</sup> Rodriguez-Carvajal, J., *Phys. B*, 192, (1993), 55.
- <sup>27</sup> Riabov, A. B., Yartys, V. A., Hauback, B. C., Guegan, P. W., Wiesinger, G., Harris, I. R., *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, (1999), 93-100.
- <sup>28</sup> Alcock, C. B., Jacob, K. T., Zador, S., Ortrud Kubaschewski-von Goldbeck, Nowotny, H., Seifert, K., Kubaschewski, O., *Atomic Energie Review, Special Issue n° 6*, (1976).
- <sup>29</sup> Okamoto, H., *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, (2000).
- <sup>30</sup> Bodega, J., Garcés, G., Leardini, F.,\_\_Ares, J.R., Fernández, J.F., Adeva P., Sánchez, C., *Intermetallics*, 18, (2010), 1099-1101.
- <sup>31</sup> Ray, R., Giessen, B. C., Grant, N. J., *Metall. Trans.*, 3, (1972), 627-629.
- <sup>32</sup> Suzuki, T., Hagiwara, M., *Trans. Jpn. Ins. Met.*, 16, (1975), 473-479.

- 
- <sup>33</sup> Elliott, R. P., Rostoker, W., Trans. AIME, 197, (1953), 1203-1204.
- <sup>34</sup> Waterstrat, R.M., Das, B.N., Beck, P.A., Trans. AIME, 224, (1962), 512–518.
- <sup>35</sup> Nobuhiko, T., Hiroyuki, T. T., Hideaki, T., Tetsu, K., Nobuhiro, K., Mater. Lett., 57, (2003), 1395-1399.
- <sup>36</sup> Zeng, K., Hamalainen, M., Lilius, K., CALPHAD, 17, (1993), 101-107.
- <sup>37</sup> Kuranaka, S., Gamo, T., Morita, Y., Journal of Alloys and Compounds, 253-254, (1997), 268-271.
- <sup>38</sup> Zhu, J. H., Pike, L. M., Liu, C.T., and Liaw, P. K., Acta Mater., 47, (1999), 2003-2018.
- <sup>39</sup> Krêmar, M., and Fu, C. L., Physical Review B, 68, (2003), 134110.
- <sup>40</sup> Chen , K.C., Peterson, E.J., Thoma, D.J., Intermetallics, 9, (2001), 771.
- <sup>41</sup> Fleischer, R. L.,. Scrip. metall. Mater., 27, (1992), 799.

## **CAPÍTULO 4**

# **EL COMPUESTO INTERMETÁLICO $\text{ZrCr}_2$ : SÍNTESIS, MICROESTRUCTURA Y DEFECTOS**

## **ESTRUCTURA DEL CAPÍTULO**

### **4.1 INTRODUCCIÓN**

### **4.2 PREPARACIÓN DE ALEACIONES DE $\text{ZrCr}_2$**

### **4.3 RESULTADOS**

#### **4.3.1 SÍNTESIS**

##### **4.3.1.1 RETENCIÓN DE FASES HEXAGONALES DE LAVES A TEMPERATURA AMBIENTE**

###### **4.3.1.1.1 HETEROGENEIDAD**

###### **4.3.1.1.2 EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS DE RECOCIDO**

##### **4.3.1.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA RETENCIÓN DE FASES HEXAGONALES DE LAVES RELACIONADOS CON EL PROCESO DE ALEACIÓN**

##### **4.3.1.3 INFLUENCIA DE ADITIVOS Y COMPOSICIÓN $\text{Zr:Cr}$ EN LA RETENCIÓN DE FASES HEXAGONALES DE LAVES**

###### **4.3.1.3.1 ADITIVOS**

###### **4.3.1.3.2 COMPOSICIÓN**

##### **4.3.1.4 EFECTOS DE LA MOLIENDA MECÁNICA Y ALEACIÓN BAJO ATMÓSFERA DE $\text{H}_2$ EN LA TRANSFORMACIÓN POLIMÓRFICA $\text{C14} \rightarrow \text{C36} \rightarrow \text{C15}$**

#### **4.3.2 MICROESTRUCTURA**

##### **4.3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (TEM)**

##### **4.3.2.2 ANALISIS MICROESTRUCTURAL MEDIANTE LA LÍNEA DE PERFIL DE DIFRACCIÓN EN POLVO**

- 4.3.2.2.1 APORTACIÓN INSTRUMENTAL A LA LÍNEA DE PERFIL**
- 4.3.2.2.2 ANÁLISIS MEDIANTE EL MÉTODO DE WILLIAMSON-HALL**
- 4.3.2.2.3 ANÁLISIS MEDIANTE LA FUNCIÓN THOMPSON-COX-HASTINGS PSEUDO-VOIGT**
- 4.3.2.2.4 ANÁLISIS DE FOURIER. MÉTODO DE WARREN-AVERBACH**

## **4.4 DISCUSIÓN**

- 4.4.1 INFLUENCIA DEL PROCESO DE SÍNTESIS Y TRATAMIENTOS EN EL PARÁMETRO DE RED DEL COMPUESTO INTERMETÁLICO  $\text{ZrCr}_2$**
- 4.4.2 COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL**
- 4.4.3 DEFECTOS MICROESTRUCTURALES EN LAS FASES DE LAVES**
  - 4.4.3.1 DEFECTOS DE APILAMIENTO EN LAS FASES HEXAGONALES C14 Y C36**
  - 4.4.3.2 MACLADO EN LA FASE DE LAVES C15**
  - 4.4.3.3 MICROMACLADO EN LA FASE DE LAVES C15**
  - 4.4.2.4 DISLOCACIONES**
- 4.4.4 TRANSFORMACIONES POLIMÓRFICAS EN ALEACIONES DE  $\text{ZrCr}_2$** 
  - 4.4.4.1 FACTORES DE INFLUENCIA EN LA RETENCIÓN DE FASES DE LAVES DURANTE EL PROCESO DE SÍNTESIS**
  - 4.4.4.2 INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS EN LA TRANSFORMACIÓN POLIMÓRFICA  $\text{C14} \rightarrow \text{C36} \rightarrow \text{C15}$**

4.4.4.3 MODELO DE GÉNESIS Y DESARROLLO DE LA  
TRANSFORMACIÓN POLIMÓRFICA  $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$

4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## 4.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 1 se destacó que una de las propiedades más relevantes de los compuestos intermetálicos de tipo  $AB_2$  es el polimorfismo. El  $ZrCr_2$  exhibe esta propiedad y dentro de su rango de solubilidad puede presentarse adoptando las estructuras de las fases de Laves.

Por los resultados del Capítulo 3, se ha comprobado que en muestras de  $ZrCr_2$  aleadas en horno de arco, a temperatura ambiente pueden coexistir junto a la fase C15 (fase de baja temperatura) una o las dos fases hexagonales de Laves (fases de alta temperatura). Esto significa que la transformación  $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$  no llega a completarse durante el enfriamiento de la muestra. El porqué en similares compuestos  $MCr_2$  ( $M$ =metal de transición) la transformación se completa totalmente ( $NbCr_2$ )<sup>1</sup>, o prácticamente es imposible ( $TaCr_2$ )<sup>2</sup>, a día de hoy sigue sin tener una respuesta satisfactoria.

Para explicar la existencia de diferentes variedades polimórficas en las muestras se barajan tres hipótesis. La primera está basada en un modelo geométrico (adifusional) propuesto por Hazzledine y colab.<sup>3</sup> con el que dichos autores indican cómo se producen las transformaciones de fase, pero el modelo resulta insuficiente a la hora de explicar el comportamiento cinético de tales transformaciones. La segunda hipótesis considera que, además de razones geométricas, podrían existir otras de índole difusiva que justificarían el carácter lento de la transformación (Kanazawa y colab.<sup>4</sup>).<sup>a</sup> La tercera hipótesis explica la retención metaestable de fases hexagonales partiendo de la pequeña diferencia de energías de formación entre las tres fases de Laves en un gran número de compuestos (Sun y colab.<sup>5</sup>). Con todo, parece que determinados tipos de defectos, como son las dislocaciones (su movilidad en función de la temperatura, procesos difusivos alrededor de su núcleo, etc.) juegan un papel importante en los procesos de transformación polimórficos.

Es necesario, pues, realizar un estudio en el que se puedan relacionar los factores y condiciones que intervienen en la síntesis de las muestras de  $ZrCr_2$ , su microestructura y la aparición en las mismas de polimorfismo. Este estudio arrojará más luz sobre los mecanismos y elementos que afectan a las transformaciones de Laves, a la vez que aportará un mayor conocimiento a nivel microestructural del citado compuesto intermetálico.<sup>b</sup>

---

<sup>a</sup> Las lentas cinéticas de transformación en algunos compuestos  $MCr_2$  han sido explicadas con éxito para aleaciones en la zona de dos fases, donde coexiste el compuesto con uno de los metales base, ya que, en este tipo de aleaciones, las transformaciones de fase en las partículas de  $MCr_2$  van acompañadas de cambios en la composición (procesos de difusión).

<sup>b</sup> Desde hace años algunos autores han requerido un estudio básico sobre el compuesto  $ZrCr_2$ .



## 4.2 PREPARACIÓN DE ALEACIONES DE $\text{ZrCr}_2$

En base al método estándar de síntesis descrito en el Capítulo 2 se han aleado diferentes muestras de  $\text{ZrCr}_2$ . En la preparación de estas muestras mediante horno de arco se han tenido en cuenta la variación de distintos factores como son: a) La naturaleza del gas en la cámara del horno; b) La corriente de arco; c) El tiempo de extinción del arco<sup>c</sup>; y d) la composición de la aleación.

Las muestras se alearon bajo atmósfera de Ar, y también en atmósfera compuesta de una mezcla de  $\text{H}_2$  y Ar. Respecto a la corriente de arco se consideraron tres intensidades diferentes: 65 A, 80 A y 120 A (con las tres corrientes se superó la temperatura de fusión del  $\text{ZrCr}_2$  -1946 K-). Respecto al tiempo de extinción del arco se consideraron: 1 s (extinción rápida); 20 s (extinción estándar); y 3 minutos (extinción lenta).

En el proceso de síntesis también se tuvo en cuenta tanto la proporción de los elementos base (Zr, Cr), como la de mischmetal (Mm) añadido a dichos elementos. Así, además de las muestras estequiométricas (33.3% at. Zr – 66.6% at. Cr), se alearon muestras de composición rica en Zr (36% at. Zr – 64% at. Cr), y también, muestras con diferentes cantidades de Mm, concretamente, en proporciones del 0.6% at. y del 1.2% at. sobre el material base.

Algunas de las aleaciones obtenidas directamente del horno de arco fueron sometidas a diferentes tratamientos de recocido, diferenciándose por la variación de dos factores: la temperatura y el tiempo. Atendiendo a la temperatura, se consideraron valores comprendidos entre 973 K y 1573 K; los tiempos variaron entre las 3h y 1 semana. Además, algunas de las muestras (recocidas y sin recocer) fueron sometidas a molienda mecánica con tiempos de 10 y 30 minutos.

La Tabla 4.1 ayuda a concretar todos estos factores. Los valores numéricos asignados en la tabla servirán en muchos casos como distintivo a la hora de etiquetar las aleaciones a estudio.

La Tabla 4.2 complementa la Tabla 4.1, a la vez que da información más detallada de los parámetros de variación y tratamientos efectuados durante el proceso de síntesis de cada una de las muestras analizadas en este capítulo.

---

<sup>c</sup> Este tiempo se refiere al transcurrido desde que se completa la última hornada y la extinción total del arco (corriente eléctrica nula) sobre la muestra.

MÉTODO DE OBTENCIÓN	FACTORES DE VARIACION MICROESTRUCTURAL		
HORNO DE ARCO	ATMÓSFERA (Pa)	CORRIENTE DE ARCO (A)	TIEMPO DE EXTINCIÓN (s)
	Ar (5·10 <sup>4</sup> )* Ar (4·10 <sup>4</sup> ) + H <sub>2</sub> (10 <sup>3</sup> ) Ar (4·10 <sup>4</sup> ) + H <sub>2</sub> (10 <sup>4</sup> )	65* - 80 - 100 - 120	180 - 20* - 1
ADITIVOS	Mischmetal basado en Ce-La sobre el material base		
	~50 mg (0.6% at.) y ~100 mg (1.2% at.)		
TRAT. RECOCIDO	TEMPERATURA (K)	TIEMPO (h)	
	1026 - 1115 - 1170 - 1173 - 1194 - 1238 - 1300 - 1362 - 1466 - 1573*	3* - 20 - 24 - 168	
MOLIENDA MECÁNICA	TIEMPO (min)		
	10 y 30		

**Tabla 4.1:** Factores a considerar en la síntesis de muestras de ZrCr<sub>2</sub>. Los valores con asterisco representan al método estándar de aleación y tratamiento.

num	comp. Zr:Cr(%at)	etiqueta	atmós. (Pa)	corriente (A)	extin. (s)	aditivo (Mm)	recoc.	molien./recoc.
muestras utilizadas en resultados de síntesis								
1	33.3 Zr 66.6 Cr	estándar	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	-/-
2	33.3 Zr 66.6 Cr	ZC_65_1	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	1	-	-	-/-
3	33.3 Zr 66.6 Cr	ZC_80_1	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	80 A	1	-	-	-/-
4	33.3 Zr 66.6 Cr	ZC_65_180	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	180	-	-	-/-
5	33.3 Zr 66.6 Cr	ZC_65_H10	Ar (4·10 <sup>4</sup> ) + H <sub>2</sub> 10 <sup>3</sup> )	65 A	20	-	-	-/-
6	33.3 Zr 66.6 Cr	ZC_65_H100	Ar(4·10 <sup>4</sup> ) + H <sub>2</sub> (10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	-/-
7	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _120	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	120 A	20	-	-	-/-
8	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _mis	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	120 A	20	SI	-	-/-
9	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _mis_1173_3	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	120 A	20	-	1173 K 3 h	
10	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _mis_1373_3	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	120 A	20	-	1373 K 3h	
11	36 Zr 64 Cr	Z36_120	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	120 A	20	-	-	-/-
12	36 Zr 64 Cr	Z36_mis1	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	120 A	20	SI	-	-/-
13	36 Zr 64 Cr	Z36_mis2	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	120 A	20	SI	-	-/-
14	36 Zr 64 Cr	Z36_mis3	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	120 A	20	SI	-	-/-

15	36 Zr 64 Cr	Z36	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	-/-
16	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _1540_3	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1540 K 3 h	-/-
17	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _1170_20	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1170 K 20 h	-/-
18	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _1170_168	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1170 K 168 h	-/-
1	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _e1	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	-/-
19	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _e1_10m	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	10 min/-
20	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _e1_10m_3h	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	10 min/ 1173 K; 3 h
21	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _e1_10m_20h	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	10 min/ 1173 K; 20 h
1	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _e2	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	-/-
22	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _e2_30m	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	30 min/-
23	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _e2_30m_3h	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	30 min/ 1173 K; 3 h
24	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _e2_30m_20h	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	30 min/ 1173 K; 20 h
25	33.3 Zr 66.6 Cr	ZC_65_H10_20	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1173 K 20 h	-/-
26	33.3 Zr 66.6 Cr	ZC_65_H100_20	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1173 K 20 h	-/-
<b>Muestras utilizadas para medidas de TEM</b>								
1	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _e3	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	-/-
15	36 Zr 64 Cr	Z36	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	-	-/-
27	85 Zr 15 Cr	Z85	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	80 A	20	-	-	-/-
16	33.3 Zr 66.6 Cr	ZrCr <sub>2</sub> _1540_3	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1540 K 3 h	-/-
<b>Muestras utilizadas para el análisis mediante la LÍNEA DE PERFIL XRD</b>								
16	33.3 Zr 66.6 Cr	*ZC_G1	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1540 K 3 h	-/-
28	33.3 Zr 66.6 Cr	**ZC_G2	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1540 K 3 h	-/-
29	33.3 Zr 66.6 Cr	ZC_G3_1	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1540 K 3 h	10 min/-
30	33.3 Zr 66.6 Cr	ZC_G3_2	Ar (5·10 <sup>4</sup> )	65 A	20	-	1540 K 3 h	30 min/-

**Tabla 4.2:** Muestras analizadas en este trabajo doctoral. Las aleaciones con un mismo número indican idéntica preparación. Las aleaciones con un mismo número y etiqueta indican que pertenecen a un mismo material. El asterisco significa que la etiqueta pertenece a un grupo de muestras que parten de un material de tipo *ZrCr<sub>2</sub>\_1540\_3*. El doble asterisco indica que la etiqueta pertenece a un grupo de muestras que parten de un material de tipo *ZrCr<sub>2</sub>\_1540\_3* al que se le ha sometido a sucesivos y adicionales tratamientos de recocido de 24 h desde 1026 K hasta 1466 K.

### 4.3 RESULTADOS

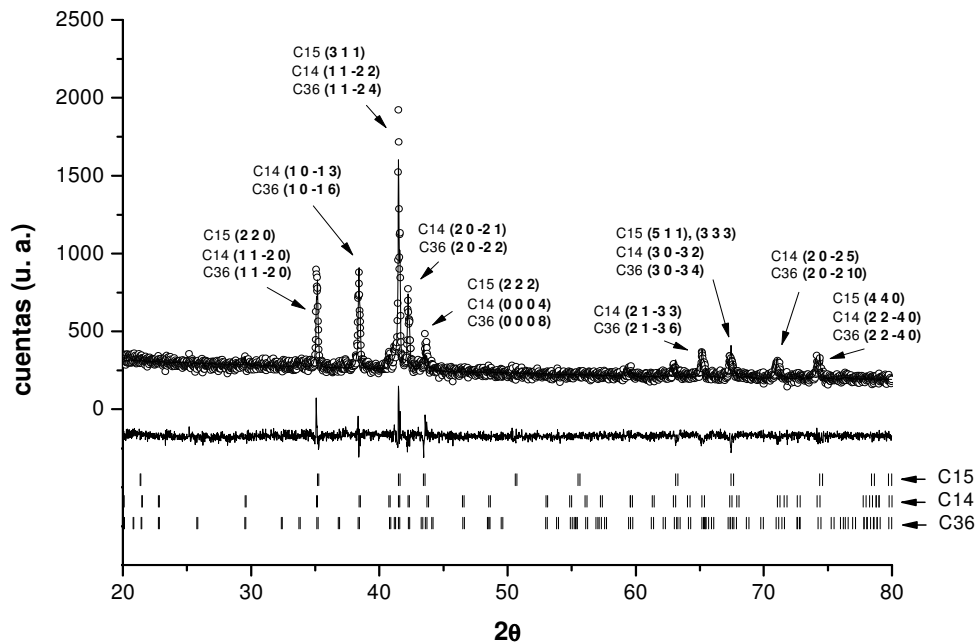
Por su amplitud, este apartado se va a dividir en dos subsecciones principales. En la primera de ellas (4.3.1 SÍNTESIS) se expondrán aquellos resultados referentes a retención de fases de Laves directamente relacionados con el proceso de aleación y subsecuentes tratamientos (recocidos, molienda y aleación con aditivos). En la segunda (4.3.2 MICROESTRUCTURA), se expondrán los resultados correspondientes al análisis microestructural de las aleaciones. A su vez, esta última sección se subdividirá en dos extensos apartados, en el primero de ellos se expondrán los resultados obtenidos tras aplicar a diferentes tipos muestras la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), analizando sus fases y defectos. En el otro apartado se realizará un completo análisis microestructural mediante diferentes métodos basados en la línea de perfil de difracción. Con este tipo de análisis se pretende conocer la microestructura de las aleaciones (tamaño de grano y deformación y su relación con los defectos) para poderla así relacionar con las transformaciones polimórficas entre fases de Laves que se dan en este tipo de compuestos.

#### 4.3.1 SÍNTESIS

##### 4.3.1.1 RETENCIÓN DE FASES HEXAGONALES DE LAVES A TEMPERATURA AMBIENTE

Los resultados de los análisis morfológico y composicional (OM, SEM y EDX) de una aleación de  $\text{ZrCr}_2$  de tipo estándar se indicaron en la Sección 3.4.4 del capítulo anterior. La Figura 4.1 muestra el difractograma en polvo correspondiente a una aleación de este tipo. Este difractograma representa un resultado promedio obtenido tras la pulverización completa de una muestra de  $\text{ZrCr}_2$ .

En el difractograma de la Figura 4.1, la presencia del pico a  $\sim 38.4^\circ$  indica que en el material existen las fases hexagonales de Laves C14 y/o C36. La intensidad relativa de esa reflexión de Bragg respecto a las de los picos a  $\sim 35.1^\circ$  y  $\sim 41.4^\circ$ , indica que también existe fase cúbica en el material; si a este último resultado se añade la significativa intensidad relativa del pico a  $\sim 42.2^\circ$ , a modo cualitativo, puede asegurarse que las fases hexagonales se encuentran en mayor proporción que la cúbica en la muestra.



**Figura 4.1:** Difractograma XRD correspondiente a una muestra de  $\text{ZrCr}_2$  aleada bajo condiciones estándar. Los datos experimentales se representan mediante pequeños círculos huecos; la línea continua anexa a los círculos representa el ajuste utilizando la función *Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt* (ver Anexo 4); la línea continua inferior corresponde a la diferencia entre los valores experimentales y ajustados; por último, las pequeñas marcas verticales representan las posiciones correspondientes a las reflexiones de Bragg de cada una de las fases de Laves. Esta simbología se repetirá en los sucesivos difractogramas.

La Tabla 4.3 ofrece los resultados del análisis cuantitativo<sup>d</sup> tras el ajuste del patrón mediante el software FULLPROF<sup>6</sup> (método Rietveld). Los factores de acuerdo dados en esta tabla, y sucesivas, se han obtenido para puntos experimentales con contribuciones de Bragg y sin sustracción de la línea de fondo.

aleación	F. de Laves	(% peso.)	par. red (nm)	$R_B$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
(1) estándar	C14	46 (2)	$a=0.5109$ (1); $c=0.8283$ (2)	14.1			
	C36	43 (2)	$a=0.5108$ (3); $c=1.661$ (3)	17.0	7.46	5.81	1.45
	C15	11 (3)	$a=0.7211$ (1)	23.0			

**Tabla 4.3:** Proporciones de fases de Laves y parámetros de red obtenidos mediante el ajuste de la línea de perfil de una muestra de  $\text{ZrCr}_2$  aleada bajo condiciones estándar. El número entre paréntesis que precede a la etiqueta corresponde al número de referencia dado en la Tabla 4.2.

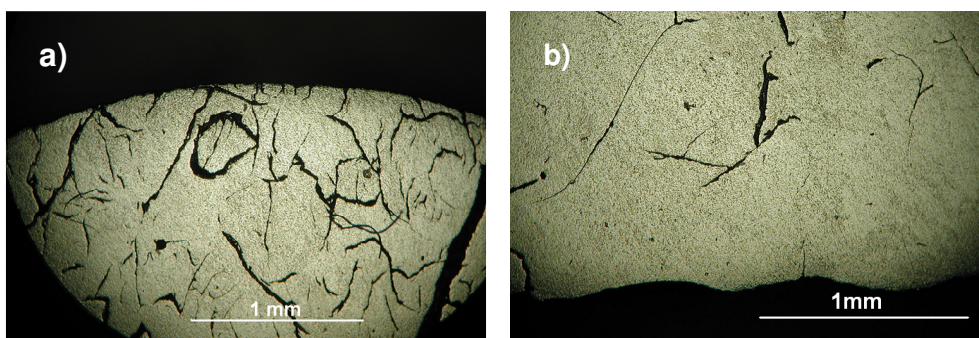
<sup>d</sup> Para establecer los errores en la proporción de fases indicados en las tablas de análisis cuantitativo, se tuvo en cuenta la gráfica de calibración indicada en el Anexo 5.

Los factores de Bragg, factores de acuerdo<sup>e</sup> y el parámetro de bondad de la tabla anterior sugieren un buen ajuste. Los resultados indican que la proporción entre fases hexagonales en la muestra es superior a la de fase cúbica.

#### 4.3.1.1.1 HETEROGENEIDAD

Es conocido de la literatura que en muestras de tipo AB<sub>2</sub> aleadas en horno de arco y en las que coexistan a temperatura ambiente las diferentes fases de Laves, la proporción de estas fases dependerá de la zona de la muestra considerada.<sup>7</sup> Este efecto ha podido verificarse sobre una muestra aleada mediante el procedimiento estándar, para ello, se analizaron tres zonas diferentes: superficial superior, interna media y superficial inferior.<sup>f</sup>

La caracterización morfológica mediante OM indicó que, en la muestra, la densidad de grietas disminuía gradualmente desde la parte superior a la inferior (Figura 4.2).



**Figura 4.2:** Imágenes OM correspondientes a la zona superficial superior (a), y superficial inferior (b), de una aleación de ZrCr<sub>2</sub> estándar.

El análisis mediante EDX reveló que no existían diferencias composicionales entre las tres zonas analizadas. Los resultados de la Tabla 4.4 indican que, teniendo en cuenta el margen de error, las tres zonas poseen similar composición, manteniendo un valor cercano al estequiométrico. Estos resultados representan el valor promedio obtenido tras aplicar diferentes técnicas de muestreo.<sup>g</sup>

---

<sup>e</sup> Agreement factors.

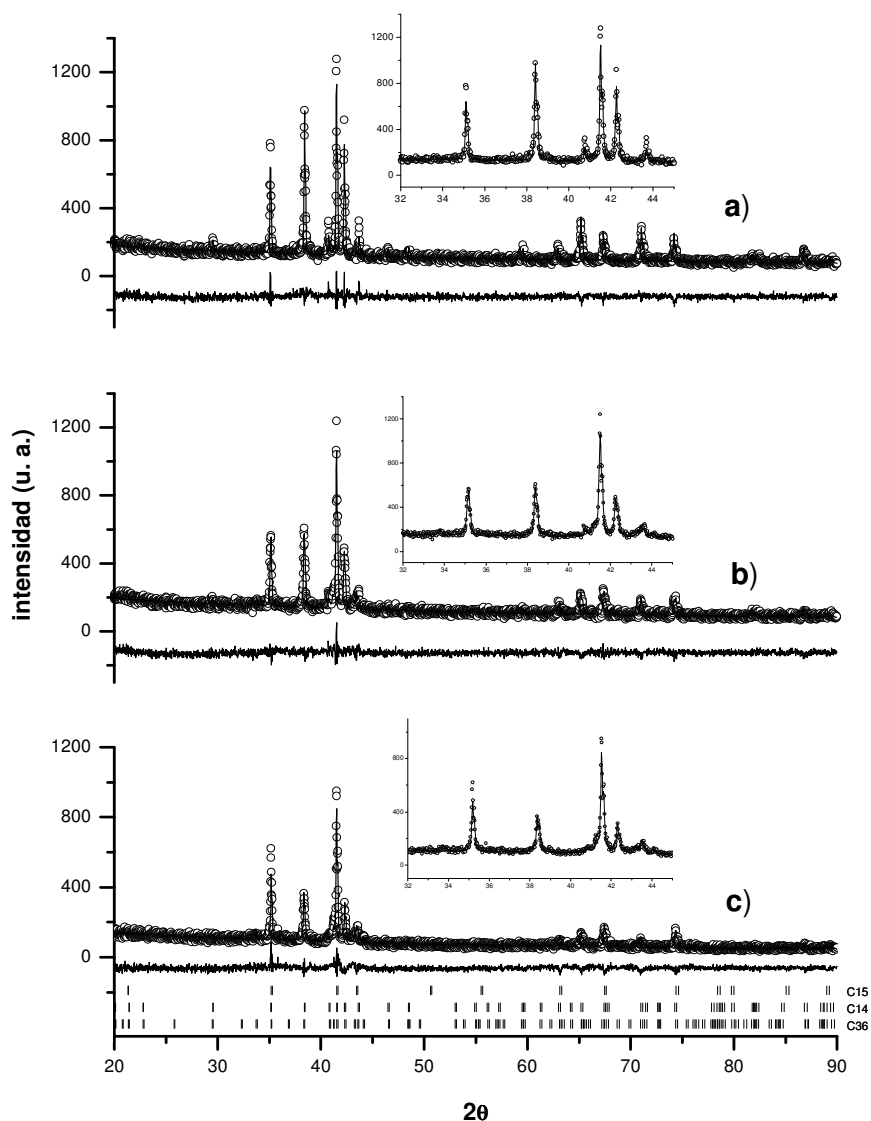
<sup>f</sup> La zona superficial superior correspondía a aquella zona de la muestra en contacto con el gas Ar; la superficial inferior, a la de contacto con el crisol de cobre refrigerado por agua; y la interna media, a la zona central de la muestra.

<sup>g</sup> Concretamente se utilizaron por cada zona: 10 áreas de análisis de 100x100 μm, una línea de 37 puntos y una matriz de 18 puntos.

zona de la muestra	Zr (% at.)	Cr(% at.)
superficial superior	34 (1)	66 (1)
interna media	33.9 (8)	66.1 (8)
superficial inferior	34 (1)	66 (1)

**Tabla 4.4:** Análisis mediante EDX de las tres zonas significativas de una muestra de  $\text{ZrCr}_2$  aleada en condiciones estándar.

El análisis mediante XRD proporcionó interesantes resultados. La Figura 4.3 muestra los difractogramas XRD en polvo de cada una de las zonas analizadas.



**Figura 4.3:** Difractogramas XRD en polvo correspondientes a las zonas superficial superior (a), interna media (b), y superficial inferior (c), de una muestra de  $\text{ZrCr}_2$  aleada en horno de arco en condiciones estándar. Los gráficos insertados muestran más detalle sobre las intensidades relativas de las reflexiones a  $35.1^\circ$ ,  $38.4^\circ$  y  $41.2^\circ$ .

Lo más destacable de los tres patrones surge al comparar las intensidades relativas correspondientes a la reflexión en  $\sim 38.4^\circ$ , exclusiva de las dos fases hexagonales. Efectivamente, en la figura se observa que la intensidad de esa reflexión es mayor cuando se trata de material perteneciente a la zona superficial superior de la muestra que cuando se trata de la zona media o superficial inferior. La intensidad relativa de ese pico respecto a los de  $35.1^\circ$  y  $41.2^\circ$  indica de forma cualitativa la proporción de fase hexagonal respecto a la cúbica en las muestras. Por lo tanto, atendiendo a la figura, en la zona superior existe una mayor concentración de fases hexagonales que en la zona media, y aún mayor respecto a la zona inferior.

La Tabla 4.5 ofrece los resultados cuantitativos obtenidos mediante el método Rietveld de los tres difractogramas anteriores.

zona	F. de Laves	(% peso)	param. de red (nm)	$R_B$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
superior	C14	89 (3)	a=0.5108 (1); c=0.8280 (1)	12.6	10.4	8.24	1.36
	C36	11 (3)	a=0.5109 (1); c=1.6556 (3)	20			
media	C14	44 (3)	a=0.5106 (2); c=0.8292 (2)	18.6	10.0	8.04	1.35
	C36	42 (3)	a=0.5108 (2); c=1.6576 (4)	16.5			
	C15	14 (3)	a=0.7209 (1)	11.6			
inferior	C14	46 (3)	a=0.5104 (3); c=0.8293 (3)	23.8	12.7	10.2	1.45
	C36	31 (2)	a=0.5100 (1); c=1.6605 (2)	21.5			
	C15	23 (3)	a=0.7207 (1)	16.9			

**Tabla 4.5:** Análisis cuantitativo de las zonas de una muestra de  $ZrCr_2$  estándar.

Teniendo en cuenta los factores de Bragg, factores de acuerdo y el parámetro de bondad, puede asegurarse que en la zona superficial superior, prácticamente sólo existe fase hexagonal, mayoritariamente la de alta temperatura C14. En la zona intermedia resulta una proporción de fases semejante a la obtenida tras el análisis promedio de una muestra aleada en las mismas condiciones<sup>h</sup>, lo que indica que el material correspondiente a la zona intermedia es el más representativo de la muestra. Por último, en la zona superficial inferior, se observa una notable proporción de fase cúbica C15 respecto a las otras dos zonas, si bien, siempre inferior a la de fases hexagonales.

Por lo tanto, de los resultados anteriores puede concluirse que en una muestra de  $ZrCr_2$  aleada en condiciones estándar quedan retenidas a temperatura ambiente las tres fases de Laves. La abundancia de estas fases depende de la zona de la muestra considerada. Este resultado no puede ser

<sup>h</sup> Incluyendo material de todas las zonas de la muestra.



relacionado con la composición del material (Zr/Cr), ya que las tres zonas analizadas poseen una composición similar, de valor en torno al estequiométrico.

#### 4.3.1.1.2 EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS DE RECOCIDO

##### *Recocidos de homogenización sobre muestras estándar*

Atendiendo al diagrama de fases del sistema Zr-Cr (Anexo 3), en el que la fase cúbica es estable por debajo de una temperatura de 1846 K, se realizaron diferentes tratamientos de recocido sobre muestras estándar. La Tabla 4.6 indica las condiciones de temperatura y tiempo de dichos tratamientos.

muestra	aleación de partida	recocido homogenización		ritmo enfriam.
		tiempo (h)	temp.(K)	
(16) ZrCr <sub>2</sub> _1540_3	estándar	3	1540	Natural <sup>i</sup>
(17) ZrCr <sub>2</sub> _1170_20	estándar	20	1170	~ 14 K/min
(18) ZrCr <sub>2</sub> _1170_168	estándar	168	1170	~ 14 K/min

**Tabla 4.6:** Condiciones de los tratamientos de recocido a los que fueron sometidas tres muestras de ZrCr<sub>2</sub> aleadas en condiciones estándar.

Tras los tratamientos de recocido indicados en la tabla anterior, en el material no se observaron diferencias morfológicas notables respecto al de una muestra *estándar*. Únicamente puede destacarse una ligera disminución del número de grietas y microporos en el volumen de las aleaciones.

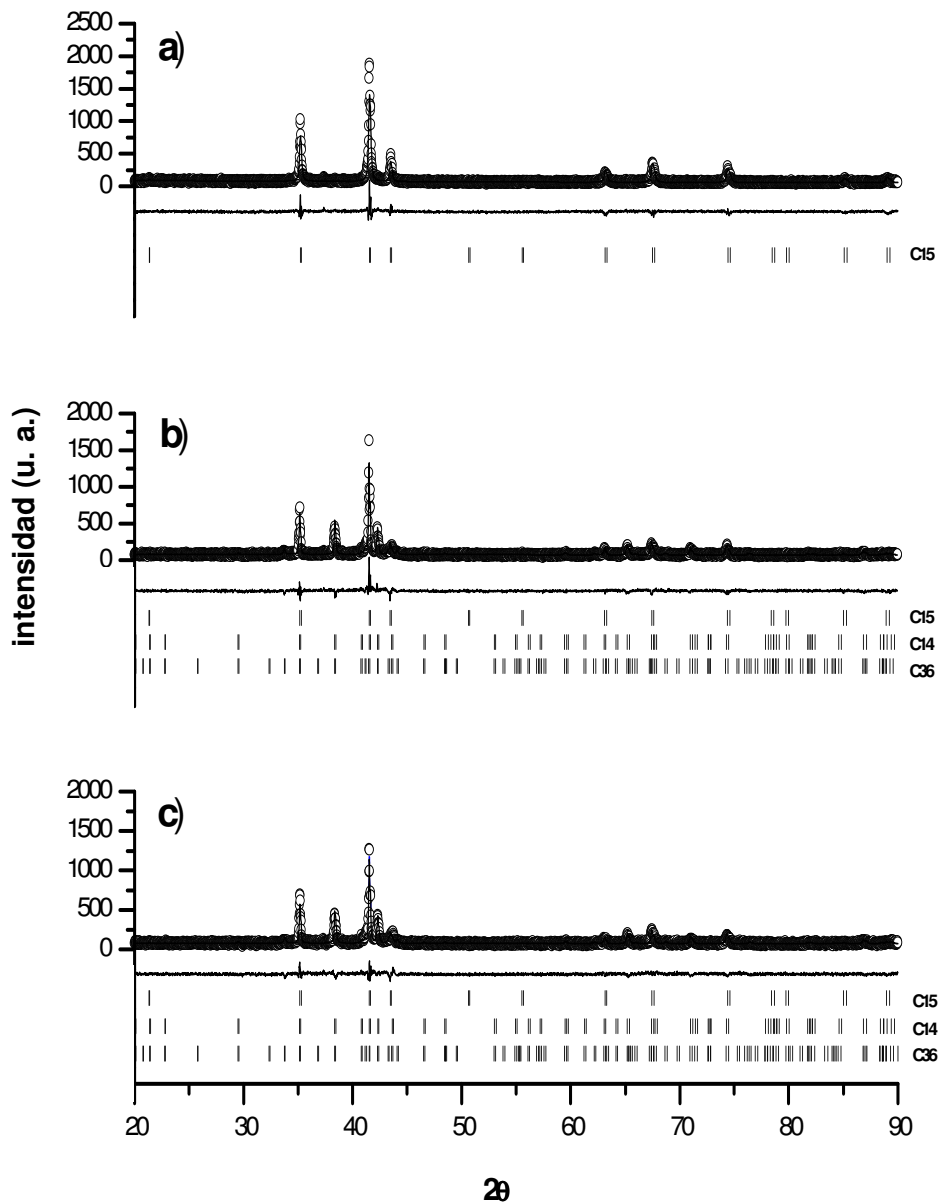
El análisis de composición mediante EDX se realizó sobre amplias zonas en cada una de las aleaciones, utilizando las técnicas de muestreo descritas en el Capítulo 2. Los valores promedio para cada una de las aleaciones (Tabla 4.7) indican que la composición no está afectada por el tratamiento.

elemento	composición (% at.)		
	ZrCr <sub>2</sub> _1540_3	ZrCr <sub>2</sub> _1170_20	ZrCr <sub>2</sub> _1170_168
Zr	33.5 (8)	34 (1)	33.9 (8)
Cr	66.5 (8)	66 (1)	66.1 (8)

**Tabla 4.7:** Resultados EDX de las muestras de ZrCr<sub>2</sub> *estándar* sometidas a diferentes tratamientos de recocido.

<sup>i</sup> Se entenderá por ritmo de enfriamiento “natural” al que no está controlado. Para este tipo de enfriamiento se procede sacando la ampolla de cuarzo (ampolla en la que se ubica el portamuestras) fuera del horno al haberse completado el tiempo del tratamiento, dejándola enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La Figura 4.4 muestra los difractogramas XRD de las tres muestras recocidas.



**Figura 4.4:** Difractogramas XRD en polvo correspondientes a las muestras recocidas: a) ZrCr<sub>2</sub>\_1540\_3; b) ZrCr<sub>2</sub>\_1170\_20 ; c) ZrCr<sub>2</sub>\_1170\_168.

Del difractograma de la Figura 4.4.a se deduce que después del recocido a 1540 K y 3 h de duración, la fase mayoritaria en el material es la cúbica C15. En este mismo difractograma, el pequeño pico a  $\sim 37.4^\circ$  (ver la línea de diferencia entre los datos observados y los ajustados) corresponde a la emisión  $K_\beta$  del cobre. Por otra parte, los difractogramas de las Figuras 4.4.b y 4.4.c exhiben los característicos picos de las fases hexagonales de Laves a  $38.3^\circ$ ,  $42.2^\circ$

y 65.1°, lo que indica la presencia de estas fases en las dos muestras recocidas a 1170 K. Por lo tanto, ninguno de los dos tratamientos a esa temperatura eliminó completamente la fase hexagonal del material. Al mismo tiempo, la intensidad relativa de los picos correspondientes a las fases cúbica y hexagonales en los difractogramas de las muestras recocidas a 1173 K, sugieren una mayor proporción de la fase C15 en dichas muestras que en las aleadas en condiciones estándar (Figura 4.1).

La Tabla 4.8, correspondiente al análisis cuantitativo, confirma estos últimos resultados.

Muestra	F. Laves	(% peso)	parám. red (nm)	R <sub>B</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	$\chi^2$
ZrCr <sub>2</sub> _1540_3	C15	100(2)	a = 0.7206(1)	10.2	14.8	12.0	2.13
ZrCr <sub>2</sub> _1170_20	C14	16(3)	a = 0.5103 (1); c = 0.8297 (1)	20.2	14.1	11.2	1.75
	C36	64(2)	a = 0.5107 (1); c = 1.6596 (2)	16.2			
	C15	20(3)	a = 0.7210 (1)	17.5			
ZrCr <sub>2</sub> _1170_168	C14	12(3)	a = 0.5102 (1); c = 0.8301 (2)	18.8	13.1	10.4	1.63
	C36	70(3)	a = 0.5106 (1); c = 1.6578 (3)	18.2			
	C15	18(3)	a = 0.7208 (1)	11.5			

**Tabla 4.8:** Proporciones y parámetros de red de las fases de Laves en las muestras recocidas: ZrCr<sub>2</sub>\_1540\_3; ZrCr<sub>2</sub>\_1170\_20; ZrCr<sub>2</sub>\_1170\_168.

Atendiendo a los valores de tabla anterior, puede concluirse que en la muestra recocida a 1540 K sólo existe fase de Laves C15. La proporción de fases de Laves hexagonales en las dos muestras recocidas a 1170 K es menor que en una muestra aleada en condiciones estándar (ver Tabla 4.3), lo que significa que el tratamiento de recocido a esa temperatura favorece la transformación polimórfica C14→C36→C15. Esta argumentación viene también corroborada por la gran proporción de fase hexagonal C36 y la baja proporción de fase C14 que presentan las muestras recocidas a 1170 K. Una última observación es que a 1170 K el tiempo del tratamiento apenas influye en la relación de proporciones entre fases hexagonales y cúbica.

### ***Recocidos de homogenización sobre una muestra con estructura cúbica C15***

Sobre una muestra aleada en horno de arco bajo condiciones estándar y sometida a recocido de homogenización de 1540 K durante 3h (muestra de partida: (16) ZrCr<sub>2</sub>\_1540\_3), se realizaron otros seis tratamientos de recocido adicionales y sucesivos, desde 1026 K hasta 1466 K. Todos los tratamientos tuvieron una duración de 24 h, con posterior enfriamiento natural hasta alcanzar la temperatura ambiente.<sup>j</sup>

<sup>j</sup> Estas seis muestras forman el grupo ZC\_G2 de la Tabla 2, y, como se verá más adelante, sobre ellas se realizará análisis microestructural mediante la línea de perfil.

Ninguna de las muestras sufrió cambios morfológicos significativos respecto a la de la muestra de partida, únicamente cabe mencionar una ligera disminución del número de grietas y microporos extendidos por todo su volumen a medida que aumentaba la temperatura del tratamiento. También se detectaron en todas las muestras pequeñas agrupaciones de partículas de óxido  $\text{ZrO}_2$ .

La composición mediante EDX del material tras el último tratamiento (muestra ZC\_G2\_6) resultó del 33.6 (8)% at. Zr y 66.4 (8)% at. Cr, lo que indica que los sucesivos tratamientos no afectaron a la composición de las aleaciones.

Los difractogramas correspondientes a las seis muestras resultaron equivalentes al de la muestra de partida (Figura 4.4.a), exhibiendo únicamente picos de Bragg relacionados con la fase C15.

La Tabla 4.9 muestra los valores correspondientes al análisis cuantitativo mediante el método Rietveld de las seis aleaciones consideradas.

muestras	recocido	F. de Laves	(% peso)	par. de red (nm)	$R_B$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
ZC_G2_1	1026 K; 24 h	C15	100 (2)	$a = 0.72070$ (6)	9.4	13.9	11.3	1.87
ZC_G2_2	1115 K; 24 h		100 (2)	$a = 0.72060$ (6)	11.8	15.6	12.8	2.30
ZC_G2_3	1194 K; 24 h		100 (2)	$a = 0.72064$ (5)	9.5	12.9	10.4	1.95
ZC_G2_4	1238 K; 24 h		100 (2)	$a = 0.72068$ (5)	9.13	13.2	10.8	1.99
ZC_G2_5	1362 K; 24 h		100 (2)	$a = 0.72083$ (6)	8.98	11.8	9.57	1.75
ZC_G2_6	1466 K; 24 h		100 (2)	$a = 0.72094$ (5)	7.73	11.1	9.01	1.73

**Tabla 4.9:** Proporción de fase C15, parámetros de red y parámetros de ajuste correspondiente a las muestras recocidas del ZC\_G2.

El ajuste con la ayuda del software FULLPROF señala a la fase C15 como única constitutiva de las muestras. Los parámetros de Bragg, factores de acuerdo y de bondad indican ajustes satisfactorios. Es destacable que dichos factores mejoran según el material va acumulando tratamientos de recocido.

Por lo tanto, puede concluirse, que los tratamientos de recocido sobre una muestra con única fase de Laves C15, a altas temperaturas y siempre menores de la de transformación  $\text{C36} \rightarrow \text{C15}$ , no afectan a su estructura cristalográfica.

#### 4.3.1.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA RETENCIÓN DE FASES DE LAVES RELACIONADOS CON EL PROCESO DE ALEACIÓN

##### *Corriente del arco eléctrico*

Para analizar el efecto que ejerce la temperatura sobre la proporción de fases hexagonales de Laves retenidas en las muestras a temperatura ambiente se

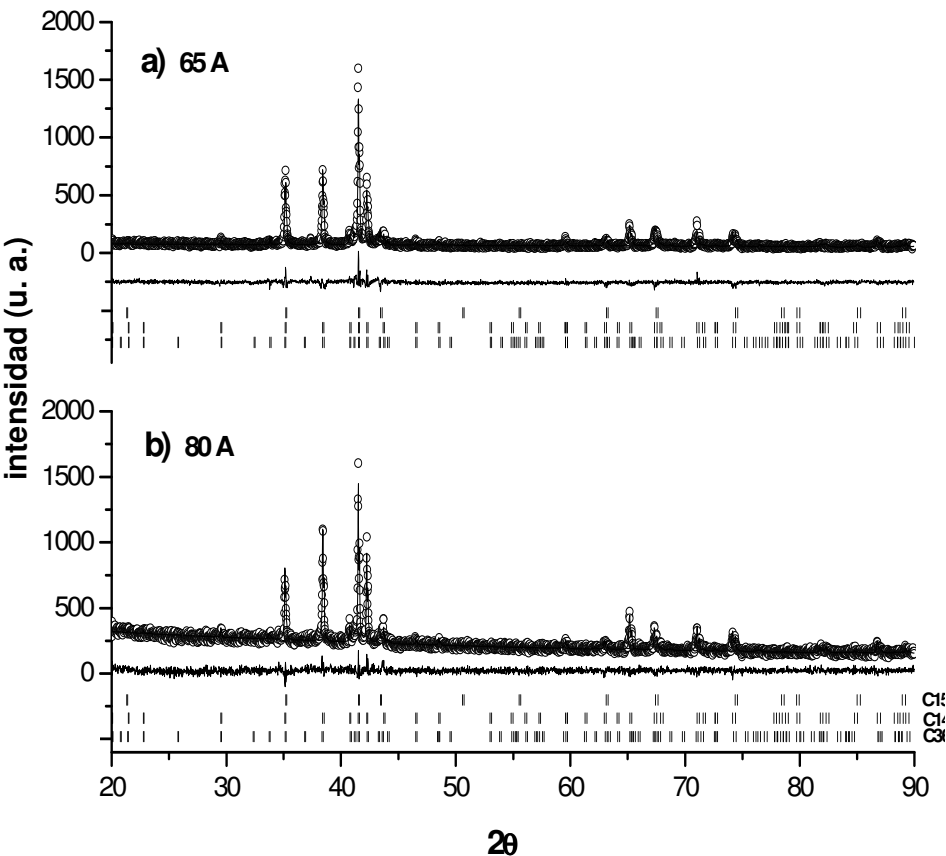
caracterizaron mediante OM, SEM, EDX y XRD dos muestras, una de ellas aleada bajo una corriente de 65 A y la otra a 80 A; el tiempo de extinción del arco para ambas fue de 1 s.

El análisis de imagen mediante OM y SEM no mostró diferencias morfológicas entre las dos aleaciones. Los resultados de la caracterización mediante EDX se resumen en la Tabla 4.10, e indican que entre ambas muestras no existen diferencias significativas de composición.

muestra	(2) ZC_65_1	(3) ZC_80_1
corriente arco	65A	80 A
elemento	Composición (% at.)	
Zr	33.2 (8)	33.9 (8)
Cr	66.8 (8)	66.1 (8)

**Tabla 4.10:** Análisis mediante EDX de las muestras aleadas a 65 A (ZC\_65\_1) y a 80 A (ZC\_80\_1), con un tiempo de extinción de 1 s.

La Figura 4.5 muestra los difractogramas XRD en polvo de las dos aleaciones.



**Figura 4.5:** Difractogramas XRD correspondientes a dos muestras de  $\text{ZrCr}_2$  aleadas con diferentes corrientes de arco: ZC\_65\_1 (a), y ZC\_80\_1 (b).

La posición de las reflexiones de Bragg y su intensidad relativa indican que en ambas muestras pueden coexistir las tres fases de Laves según diferentes proporciones. Por las razones ya expuestas en secciones anteriores, a nivel cualitativo se observa que en la muestra aleada a 80 A la proporción de fases hexagonales es mayor que en la aleada a 65 A. Las intensidades relativas de los picos a  $\sim 40.7^\circ$  y  $\sim 43.6^\circ$ , cuando se comparan con las de la Figura 4.3.a, sugieren que en las dos muestras existe fase cúbica C15.

La Tabla 4.11 ofrece los resultados correspondientes al análisis cuantitativo mediante el método Rietveld de los dos difractogramas anteriores. Considerando los valores de esta tabla puede afirmarse que en la muestra aleada con mayor corriente de arco (mayor temperatura) aparece mayor proporción de fases hexagonales de Laves que en la aleada a menor corriente.

muestra	F. de Laves	(% peso)	parám. red (nm)	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	$\chi^2$
(2) ZC_65_1	C14	61 (2)	a=0.5108 (1); c=0.8286 (1)	18.2			
	C36	22 (3)	a=0.5110 (1); c=1.6554 (1)	15.4	14.5	11.7	1.77
	C15	17 (3)	a=0.7209 (1)	14.6			
(3) ZC_80_1	C14	54 (2)	a=0.5111 (1); c=0.8278 (1)	11.2			
	C36	40 (2)	a=0.5106 (3); c=1.6603 (9)	14.8	7.09	5.62	1.16
	C15	6 (3)	a=0.7211 (1)	14.2			

**Tabla 4.11:** Análisis cuantitativo mediante Rietveld de las muestras aleadas a 65 A y a 80 A y 1 s de extinción.

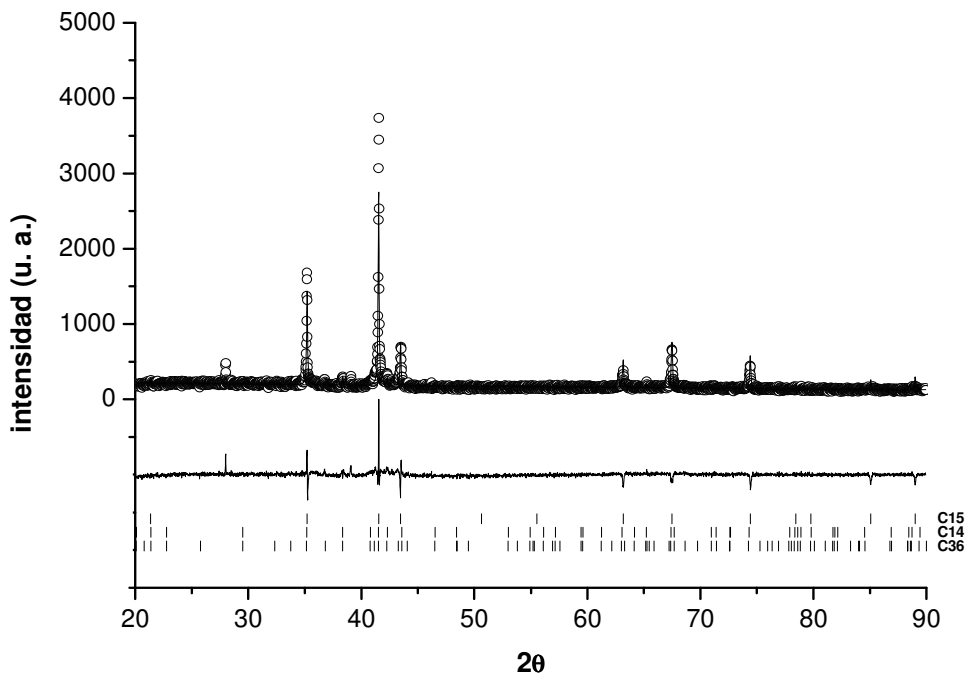
### *Tiempo de extinción*

Otro factor investigado en este trabajo es el tiempo de extinción del arco eléctrico. Con el propósito de conocer su influencia sobre la retención de las fases hexagonales se tuvieron en cuenta las muestras ZC\_65\_1 (1 s de extinción), *estándar* (20 s de extinción), y una nueva muestra aleada a 65 A y con tiempo de extinción de 180 s<sup>k</sup> ((4) ZC\_65\_180).

Los análisis morfológico y composicional de la aleación ZC\_65\_180 no mostraron diferencias significativas respecto a la *estándar*. Del análisis de difracción en polvo de la muestra ZC\_65\_180 se obtuvo el difractograma de la Figura 4.6, en el que destaca la drástica disminución de la intensidad del pico a  $38.4^\circ$ , indicando una baja proporción de fases hexagonales retenidas. Son también reseñables tres picos, no relacionados con las fases de Laves: los

<sup>k</sup> La extinción en esta muestra se llevó a cabo de forma gradual.

correspondientes a 36.7° y 39.1° pertenecientes al óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ <sup>8</sup>, y el pico a 28° relacionado con el óxido  $\text{ZrO}_2$ <sup>9</sup>.



**Figura 4.6:** Difractograma XRD sobre polvo correspondientes a una muestra de  $\text{ZrCr}_2$  aleada en atmósfera de Ar, a 65 A y un tiempo de extinción de 3 minutos .

La Tabla 4.12 muestra los resultados correspondientes al análisis cuantitativo tras ajustar mediante el método Rietveld el difractograma anterior. En el ajuste no se tuvieron en cuenta los dos óxidos, y es por ello, por lo que, tanto la curva diferencia, como los factores de acuerdo y parámetro de bondad, indicados en la tabla no son óptimos.

muestra	F. de Laves	(% peso)	parám. red (nm)	$R_p$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
(4) ZC_65_180	C14	3 (3)	a=0.5103 (1); c=0.8300 (1)	50.8			
	C36	4 (3)	a=0.5106 (1); c=1.6597 (1)	48.9	13.0	9.85	3.10
	C15	93 (2)	a=0.7206 (1)	18.9			

**Tabla 4.12:** Análisis cuantitativo mediante Rietveld de la muestra ZC\_65\_180.

Comparando estos resultados con los de las muestras ZC\_65\_1 (Tabla 4.11) y *estándar* (Tabla 4.3) se puede concluir que para tiempos de extinción de 1 y 20 s la abundancia de fases hexagonales retenidas en las muestras es semejante, si bien, la fase de alta temperatura se encuentra retenida en una mayor proporción en la muestra en la que el tiempo de extinción fue de 1 s; sin embargo, cuando el tiempo de extinción es sensiblemente mayor (muestra

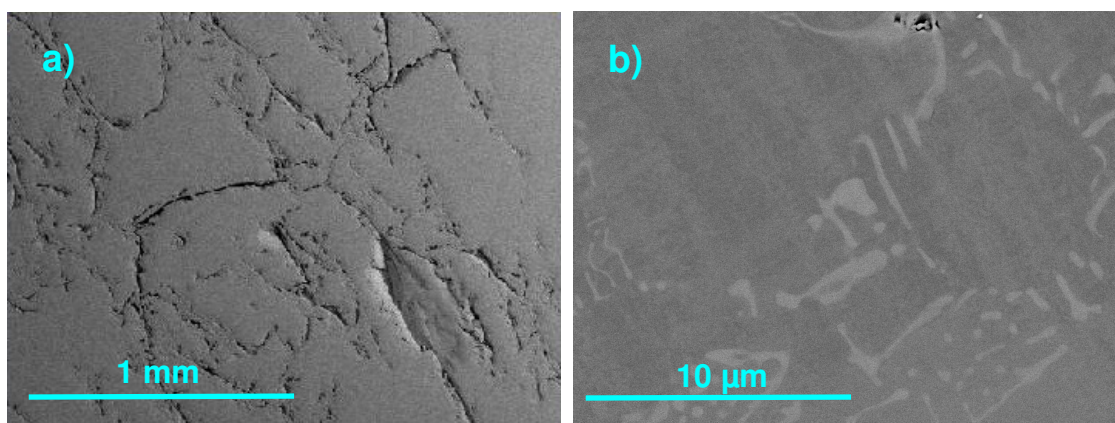
ZC\_65\_180) se produce una reducción notable en las fases hexagonales retenidas.

### *Atmósfera del horno de arco*

Para analizar la influencia de la atmósfera del horno de arco en la retención de fases se alearon dos muestras de  $\text{ZrCr}_2$  con una corriente de arco de 65 A y bajo dos atmósferas con distintas proporciones de Ar y  $\text{H}_2$ . El tiempo de extinción de arco para las dos muestras fue de 20 s.

La primera aleación, denominada ZC\_65\_H10<sup>l</sup>, se llevó a cabo con presiones parciales  $p_{\text{Ar}} = 4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  y  $p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ , y la segunda aleación, denominada ZC\_65\_H100, bajo presiones  $p_{\text{Ar}} = 4 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  y  $p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .<sup>m</sup> Fue destacable durante el proceso de aleación que el arco eléctrico y el material fundido poseían mayor luminosidad que en las aleaciones realizadas bajo condiciones estándar, especialmente durante la aleación de la muestra ZC\_65\_H100, con mayor presión parcial de  $\text{H}_2$ . También se observó un mayor desprendimiento de Cr (aumento del ennegrecimiento de las paredes de la cámara del horno). Una última observación es que las muestras se agrietaban y rompían durante el enfriamiento del fundido tras realizar cada una de las hornadas, sugiriendo la formación de solución sólida  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$ .

El análisis de imagen mediante SEM de estas dos aleaciones apenas mostró diferencias morfológicas y microestructurales respecto a las aleadas bajo condiciones estándar. Únicamente se observó en ellas un ligero aumento en la cantidad de grietas y microporos, y una mayor presencia de crecimientos con morfología dendrítica ricos en Zr (ver las dos imágenes BSE de la Figura 4.7 pertenecientes a la aleación ZC\_65\_H100). Este último hecho podría estar relacionado con la pérdida de Cr detectada durante la aleación.



**Figura 4.7:** Imágenes BSE correspondientes a la muestra ZC\_65\_H100.

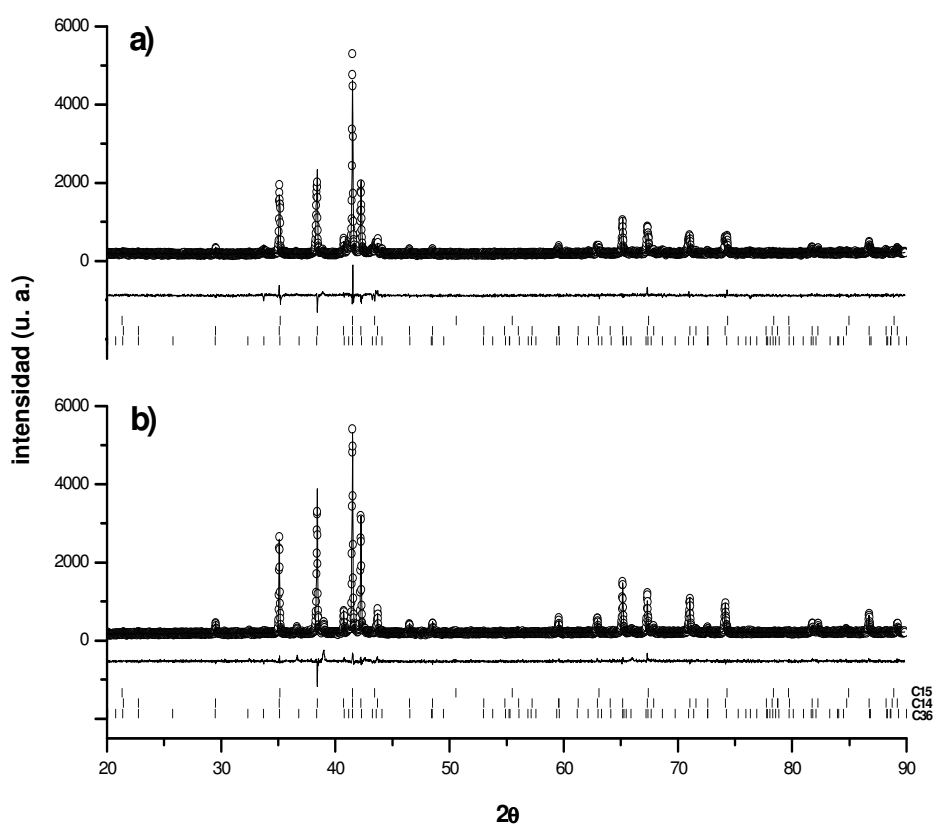
<sup>l</sup> ZC (Zr-Cr); 65 (corriente del arco en A); H10 (aleada con  $\text{H}_2$  a una presión parcial de 10 mbar).

<sup>m</sup> La relación de presiones se mantuvo en cada una de las seis hornadas.



El análisis mediante EDX sobre la matriz de la muestra *ZC\_65\_H100* ofreció una composición de 34.0 (8)% at. Zr y 66.0 (8)% at. Cr, valores que, teniendo en cuenta el margen de error indicado, pueden situarse dentro del valor estequiométrico.

La Figura 4.8 muestra los difractogramas correspondientes a las dos aleaciones. En un primer análisis, atendiendo a la intensidad relativa de los picos a  $38.4^\circ$  y  $40.7^\circ$ , en la muestra aleada en atmósfera con mayor presión parcial de  $H_2$  se deduce una mayor abundancia de fases hexagonales. En el patrón de difracción 4.8.b es destacable la existencia de reflexiones de Bragg a  $\sim 36.6^\circ$  y  $\sim 39^\circ$ , ambas asignables al óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$  (estas reflexiones también están presentes en el patrón 4.8.a, aunque no de forma tan evidente).



**Figura 4.8:** Difractogramas XRD sobre polvo correspondientes a dos muestras de  $ZrCr_2$  aleadas bajo diferentes atmósferas: a) *ZC\_65\_H10*; b) *ZC\_65\_H100*.

La Tabla 4.13 muestra los resultados correspondientes al análisis cualitativo de los difractogramas anteriores. A pesar de no haber tenido en cuenta en el análisis la presencia del óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$ , los factores de Bragg, Rietveld y parámetro de bondad de la tabla indican un buen ajuste. Los valores de abundancia indican que en el material queda retenida una considerable proporción de fases hexagonales, mayor, cuanto mayor es la presión parcial de

H<sub>2</sub>. También es destacable el aumento de fase de Laves C14 en la muestra aleada con mayor presión parcial de H<sub>2</sub>.

muestra	F. de Laves	(% peso.)	parám. red (nm)	R <sub>B</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	$\chi^2$
(5) ZC_65_H10	C14	47 (2)	a=0.5112 (1); c=0.8280 (1)	8.99			
	C36	46 (2)	a=0.5105 (1); c=1.6661 (1)	9.74	9.37	7.10	2.08
	C15	7 (3)	a=0.7212 (1)	16.5			
(6) ZC_65_H100	C14	86 (2)	a=0.5111 (1); c=0.8280 (1)	5.9			
	C36	12 (3)	a=0.5106 (1); c=1.6608 (1)	13.7	9.63	6.48	2.35
	C15	2 (3)	a=0.7215 (1)	13.3			

**Tabla 4.13:** Análisis cualitativo mediante Rietveld de las muestras ZC\_65\_H10 y ZC\_65\_H100.

El hidrógeno puede generar efectos sobre el material aleado como son la formación del hidruro ZrH<sub>2</sub> (o solución sólida ZrH<sub>x</sub>) acompañada de segregaciones de Cr, y la formación del hidruro ZrCr<sub>2</sub>H<sub>x</sub>. El primero de estos efectos no ha sido observado en ninguna de las dos muestras ya que en los difractogramas de la Figura 4.8 no aparecen los picos característicos del hidruro ZrH<sub>2</sub> y tampoco del Cr, posiblemente por su baja abundancia en el material. Sin embargo, en la Tabla 4.13 se observa un ligero aumento en el parámetro de red de la fase de Laves C15, lo que sugiere una baja absorción de H<sub>2</sub> por el compuesto intermetálico. La caracterización de las dos aleaciones mediante espectroscopía de desorción térmica (TDS)<sup>n</sup> permitió obtener unos valores de concentración de hidrógeno de  $x=0.0003$  para la muestra ZC\_65\_H10, y de  $x=0.004$  para la ZC\_65\_H100. En el Anexo 6 se muestra el espectro de desorción correspondiente a la muestra ZC\_65\_H100.

#### 4.3.1.3 INFLUENCIA DE ADITIVOS Y COMPOSICIÓN Zr:Cr EN LA RETENCIÓN DE FASES HEXAGONALES DE LAVES

##### 4.3.1.3.1 ADITIVOS

En esta sección se van a analizar los efectos del Mm respecto a la retención de fases hexagonales de Laves a temperatura ambiente en dos tipos de muestras, unas con composición estequiométrica, y las otras con composición nominal 36% at. Zr – 64% at. Cr (al igual que en el Capítulo 3, éstas últimas serán denominadas Z36).

<sup>n</sup> Thermal Desorption Spectroscopy.

Un primer efecto de la adición del Mm fue la imposibilidad de fundir el material utilizando corrientes de arco menores de 120 A. Este aumento de la corriente puede estar relacionado con la presencia de óxidos en dicho Mm, concretamente el  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (grupo *Ia3*), detectado mediante XRD en la muestra (8) *ZrCr<sub>2</sub>\_mis*.

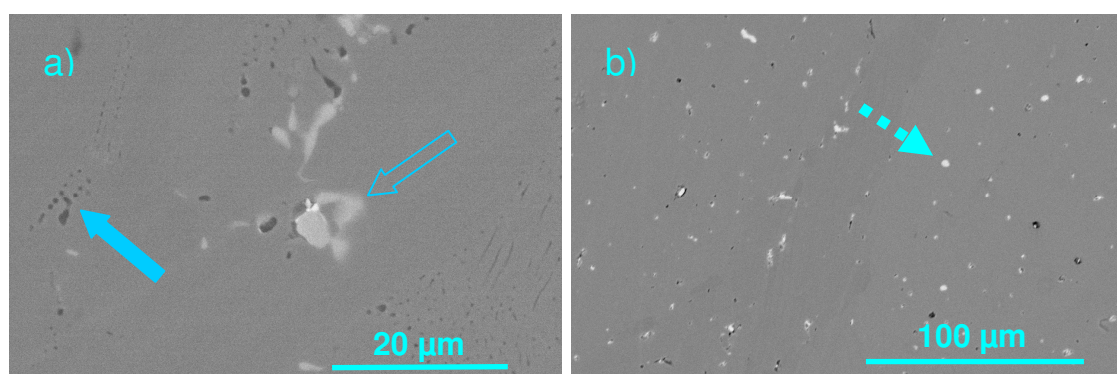
### *Muestras estequiométricas*

La Tabla 4.14 indica la masa de las dos muestras estequiométricas utilizadas en este estudio, una de ellas aleada sin adición de Mm, y la otra con una pequeña cantidad añadida, ambas bajo atmósfera de Ar y una corriente de arco de 120 A. El tiempo de extinción fue de 20 s.

aleación	composición	(% at. Mm)
(7) <i>ZrCr<sub>2</sub>_120</i>	4.48 g <i>ZrCr<sub>2</sub></i> (sin Mm)	-
(8) <i>ZrCr<sub>2</sub>_mis</i>	4.47 g <i>ZrCr<sub>2</sub></i> + 0.103 g Mm.	1.13

**Tabla 4.14:** Masa de las aleaciones *ZrCr<sub>2</sub>\_120* y *ZrCr<sub>2</sub>\_mis*, y proporción de Mm sobre el material base.

El análisis mediante SEM mostró que la aleación *ZrCr<sub>2</sub>\_120* presentaba similar morfología y microestructura que las muestras aleadas en condiciones estándar. En la imagen BSE de la Figura 4.9.a se pueden observar sobre la matriz (fondo gris) las típicas agrupaciones de microporos (punteado oscuro – flecha maciza-) y algunos crecimientos ricos en Zr (tonalidad clara –flecha hueca-). La imagen BSE de la Figura 4.9.b pertenece a la aleación *ZrCr<sub>2</sub>\_mis*. En ella se observan multitud de partículas de Mm (flecha discontinua).



**Figura 4.9:** Imágenes BSE pertenecientes a las muestras *ZrCr<sub>2</sub>\_120* y *ZrCr<sub>2</sub>\_mis*.

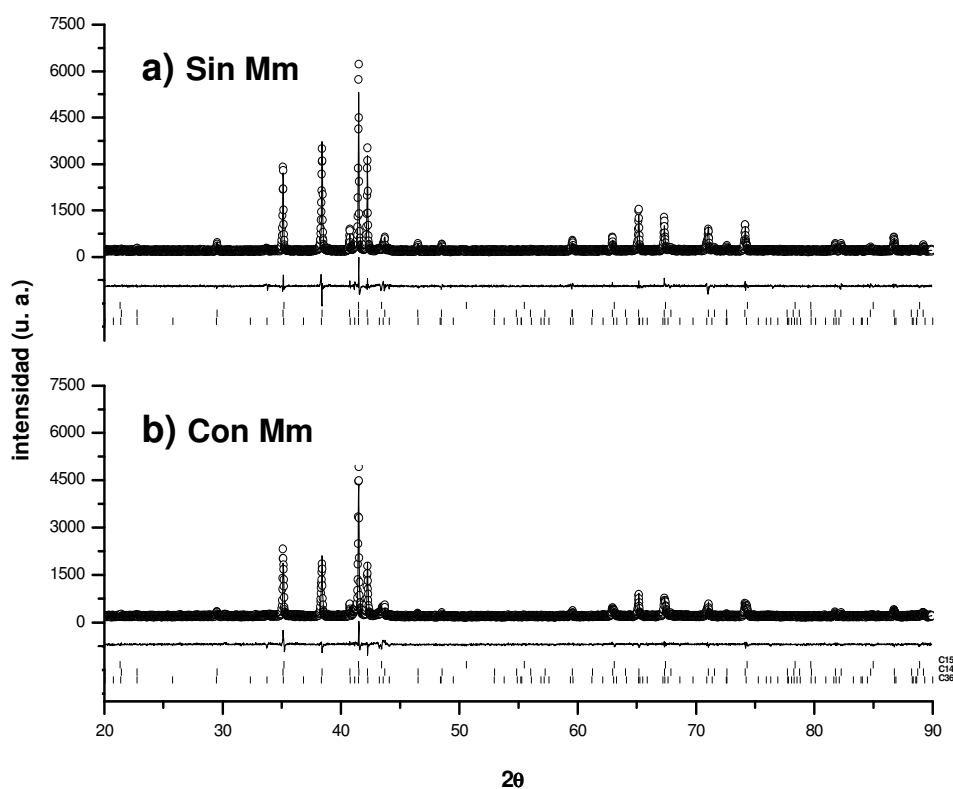
La Tabla 4.15 muestra los valores de composición mediante EDX en las dos aleaciones analizadas. Por lo indicado en esta tabla se observa que la composición de ambas aleaciones es similar y está en acuerdo con los valores estequiométricos.

Por otro lado La composición de las partículas de Mm de la aleación  $ZrCr_2_{mis}$  resultó similar a las encontradas en las muestras  $Z36_{mis1}$  y  $Z36_{mis2}$  (Capítulo 3, Sección 3.4.5.1), con una proporción de O en torno al 60% at., valor superior al 25% at. asociado al Mm de partida.

elemento	composición (% at.)	
	$ZrCr_2_{120}$	$ZrCr_2_{mis}$
Zr	33.2 (8)	33.3 (8)
Cr	66.8 (8)	66.7 (8)

**Tabla 4.15:** Composición media de la matriz en las aleaciones  $ZrCr_2_{120}$  y  $ZrCr_2_{mis}$ .

La Figura 4.10 muestra los difractogramas XRD sobre polvo de las dos aleaciones. En ambos se observa que la intensidad relativa del pico a  $\sim 38.4^\circ$  decrece en la muestra aleada con Mm, lo que sugiere que la proporción de fase cúbica en el material será mayor que en la muestra aleada sin Mm. Al mismo tiempo, la significativa altura del pico a  $\sim 42.3^\circ$  en la muestra sin Mm indica una alta proporción de fases hexagonales retenidas en el material.



**Figura 4.10:** Difractogramas XRD sobre polvo correspondientes a las muestras: a)  $ZrCr_2_{120}$  y b)  $ZrCr_2_{mis}$ .

El análisis cuantitativo mediante el método Rietveld obtenido del ajuste de los difractogramas anteriores (Tabla 4.16) revela dos resultados importantes: la adición de Mm al material base influye en la cantidad de fase hexagonal retenida, pasando de un 97% en la muestra sin aditivo, al 78% en la muestra con Mm; y la adición de Mm no afecta al parámetro de red del compuesto intermetálico. Este último resultado es consistente con el hecho de que en la matriz de las muestras no se encuentre ningún elemento constitutivo del Mm utilizado.

muestra	F. de Laves	(% peso.)	parám. Red (nm)	R <sub>B</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	$\chi^2$
(7) ZrCr <sub>2</sub> _120	C14	83 (2)	a=0.5110 (1); c=0.8288 (1)	5.48			
	C36	14 (3)	a=0.5110 (1); c=1.6548 (1)	9.63	9.91	7.42	2.57
	C15	3 (3)	a=0.7213 (1)	11.9			
(8) ZrCr <sub>2</sub> _mis	C14	44 (2)	a=0.5110 (1); c=0.8279 (1)	11.4			
	C36	34 (2)	a=0.5106 (1); c=1.6610 (1)	10.8	9.36	7.25	2.08
	C15	22 (3)	a = 0.7212 (1)	7.56			

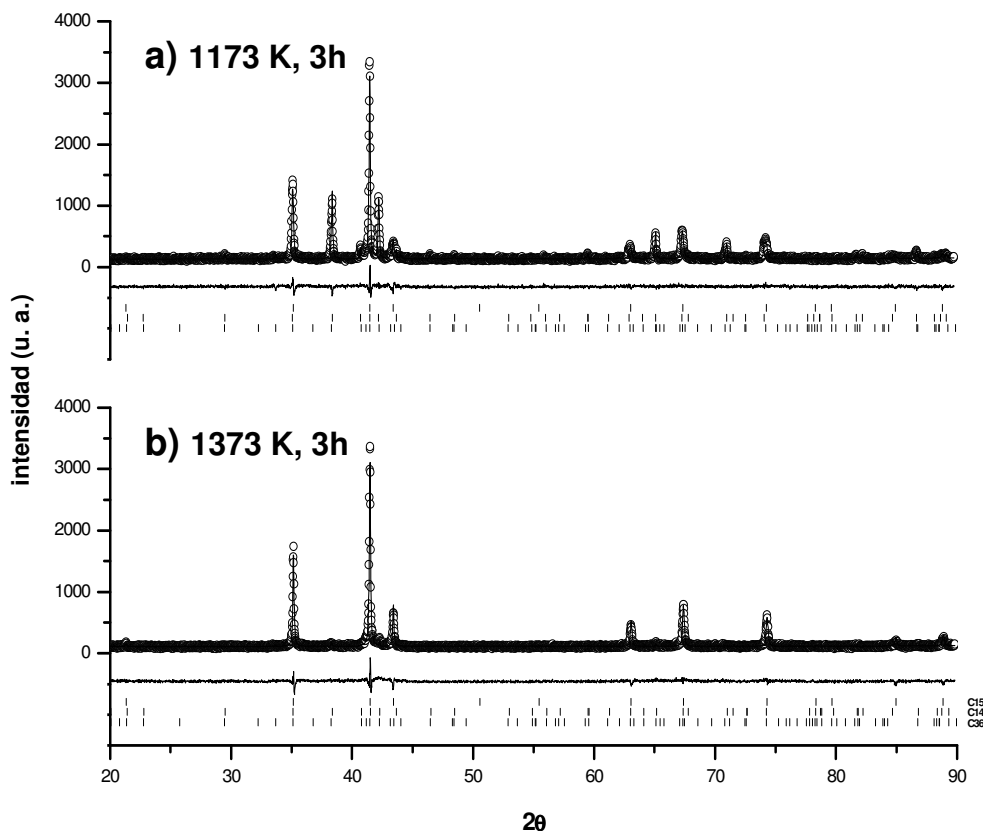
**Tabla 4.16:** Abundancias y parámetros de red de las fases de Laves en las muestras ZrCr<sub>2</sub>\_120 y ZrCr<sub>2</sub>\_mis.

La aleación ZrCr<sub>2</sub>\_mis fue sometida, posteriormente, a dos tratamientos de recocido diferentes a 1173 K y 1373 K, ambos de 3 h de duración, resultando de ambos las muestras: (9) ZrCr<sub>2</sub>\_mis\_1173\_3 y (10) ZrCr<sub>2</sub>\_mis\_1373\_3. Sus respectivos difractogramas están representados en las Figuras 4.11.a y 4.11.b. A nivel cualitativo, por la intensidad relativa de los picos característicos de las fases de Laves, en el primer difractograma se intuye una menor abundancia de fases hexagonales retenidas que en la muestra de partida, obtenida directamente del horno de arco (Figura 4.10.b). El segundo difractograma de la Figura 4.11 indica que la abundancia de fases hexagonales retenidas en la muestra recocida a 1373 K ha de ser muy baja.

La Tabla 4.17 ofrece los valores de las abundancias de las Fases de Laves en las dos muestras de ZrCr<sub>2</sub> con Mm recocidas. Los resultados del análisis cuantitativo mediante el método Rietveld confirman lo que, a primera vista, indican los difractogramas correspondientes: en la muestra recocida a 1173 K existe una reducción de la abundancia de fases hexagonales del 17% respecto a la de partida (ZrCr<sub>2</sub>\_mis), y del 94% en la recocida a 1373 K.

Los resultados de la Tabla 4.17 son muy importantes ya que indican que la adición de Mm a las muestras de ZrCr<sub>2</sub> va a favorecer la transformación polimórfica C14→C36→C15. Efectivamente, considerando resultados anteriores, si tomamos la aleación *estándar* como muestra de partida (Tabla 4.3), tras someter a esta muestra a un recocido de 1170 K durante 168 h (Tabla 4.8), la reducción de las fases hexagonales de Laves fue del 8%. Esta reducción es

considerablemente menor que en el caso analizado anteriormente (17%), donde se ha tomado una muestra de partida con Mm ( $ZrCr_2_{mis}$ ) y ha sido sometida a un recocido a la misma temperatura y de menor duración ( $ZrCr_2_{mis\_1173\_3}$ ). Como se verá en la sección de Discusión, el hecho de que en este tipo de muestras, con un tratamiento de recocido a 1373 K y 3h, prácticamente, se haya completado la transformación polimórfica resultará clave a la hora de explicar las causas que afectan dicha transformación.



**Figura 4.11:** Difractogramas XRD sobre polvo correspondientes a las muestras: a)  $ZrCr_2_{mis\_1173\_3}$  y b)  $ZrCr_2_{mis\_1373\_3}$ .

muestra	F. de Laves	(% peso.)	parám. Red (nm)	$R_B$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
(9) $ZrCr_2_{mis\_1173\_3}$	C14	41 (2)	$a=0.5116$ (1); $c=0.8287$ (1)	10.5			
	C36	24 (3)	$a=0.5110$ (1); $c=1.6631$ (1)	9.73	9.48	7.45	1.53
	C15	35 (2)	$a=0.7219$ (1)	6.77			
	C14	1 (3)	$a=0.5106$ (1); $c=0.8290$ (1)	42.7			
(10) $ZrCr_2_{mis\_1373\_3}$	C36	4 (3)	$a=0.5106$ (1); $c=1.6644$ (2)	43.9	11.7	9.16	1.94
	C15	95 (2)	$a=0.7215$ (1)	8.96			

**Tabla 4.17:** Abundancias y parámetros de red de las fases de Laves en las muestras  $ZrCr_2_{mis\_1173\_3}$  y  $ZrCr_2_{mis\_1373\_3}$ .

### Muestras con composición rica en Zr

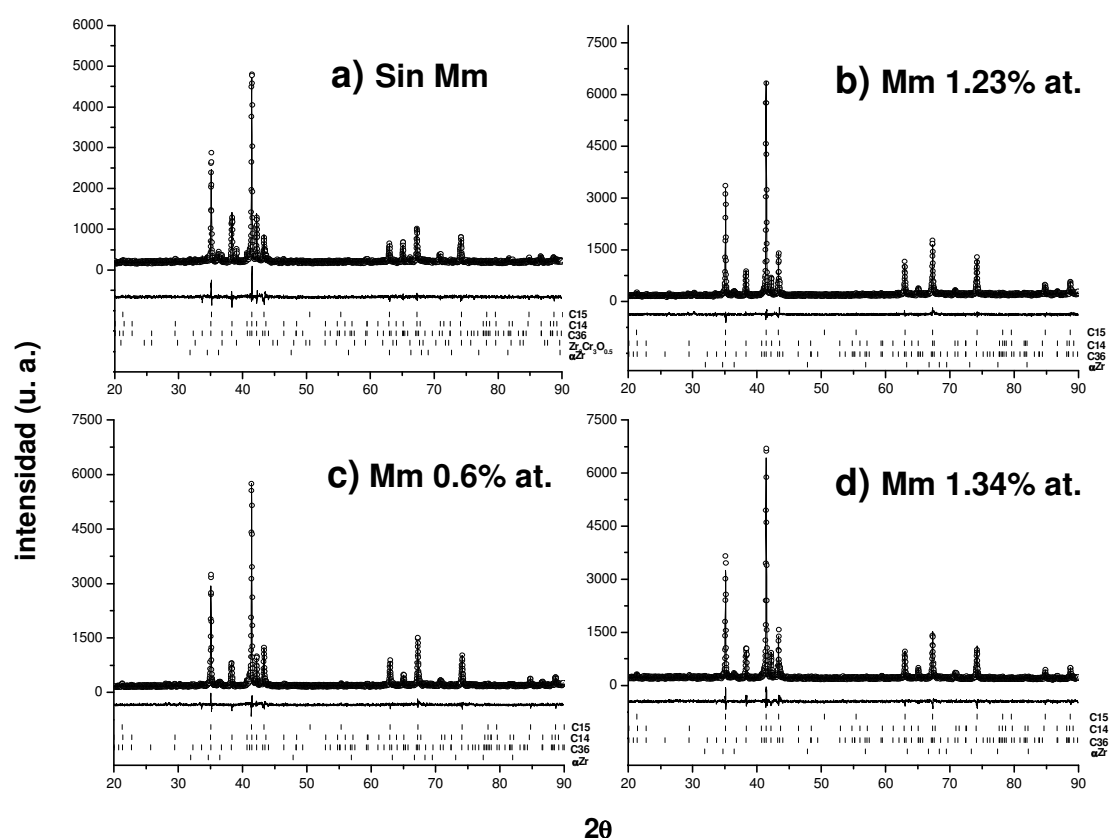
La Tabla 4.18 indica las cuatro muestras de tipo Z36 que se tuvieron en cuenta en este estudio, todas ellas aleadas bajo atmósfera de Ar, con una corriente de 120 A, y un tiempo de extinción del arco de 20 s.

aleación	composición	(% at. Mm)
(11) Z36_120	4.19 g de Z36	-
(12) Z36_mis1	4.19 g de Z36 + 105 mg de Mm	1.23
(13) Z36_mis2	4.17 g de Z36 + 51 mg Mm	0.6
(14) Z36_mis3	4.11 g Z36 + 113 mg Mm	1.34

**Tabla 4.18:** Masa de las aleaciones Z36, y proporción de Mm sobre el material base.

La morfología y composición de este tipo de aleaciones fueron analizadas con detalle en la Sección 3.4.5.1.

La Figura 4.12 muestra los difractogramas pertenecientes a las muestras de la Tabla 4.18.



**Figura 4.12:** Difractogramas de las muestras tipo Z36: a) Z36\_120; b) Z36\_mis1; c) Z36\_mis2 y d) Z36\_mis3.

Una primera observación sobre esta última figura, ya comentada en el Capítulo 3, es que en los difractogramas correspondientes a las muestras con Mm no aparece el pico a  $\sim 39.1^\circ$  ( $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ ); una segunda observación es la presencia en los cuatro difractogramas de un pequeño pico en la posición  $\sim 36.4^\circ$  asociado a la fase  $\alpha\text{Zr}$ , lo que significa que en todas las muestras existe una cierta cantidad de Zr no disuelto en la matriz; por último, de la comparación de las intensidades relativas correspondientes a las fases de Laves de los cuatro difractogramas, se deduce que en las muestras con Mm queda retenida menor proporción de fases hexagonales que en la muestra sin Mm.

El análisis cuantitativo mediante el método de Rietveld de los difractogramas anteriores se resume en la Tabla 4.19. En esta tabla destacan los óptimos factores de Bragg, de acuerdo y parámetro de bondad obtenidos en los ajustes de cada una de las aleaciones. La abundancia de fases hexagonales retenidas es significativamente mayor en la muestra sin Mm que en las tres muestras aleadas con Mm, presentándose siempre la fase de alta temperatura C14 en menor proporción que la de media temperatura C36. Todo esto lleva de nuevo a la conclusión de que la adición de Mm afecta a las transformaciones polimórficas entre fases de Laves, facilitando dichas transformaciones, hacia la fase final C15, si bien, no se llegan a completar totalmente.

muestra	fases	(% peso)	parám. red (nm)	R <sub>B</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	$\chi^2$
Z36_120	C14	21 (3)	a=0.51130 (2); c=0.82870 (3)	9.42	8.94	6.92	1.94
	C36	35 (2)	a=0.51130 (2); c=1.66254 (7)	9.28			
	C15	35 (2)	a=0.72222 (2)	5.59			
	Zr <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>0.5</sub>	4 (1)	a=1.19724 (3)	19.1			
	$\alpha\text{Zr}$	5 (1)	a=0.32514 (4); c=0.5196 (2)	22.5			
Z36_mis1	C14	11 (3)	a=0.5109 (1); c=0.8313 (1)	14.3	8.62	6.54	1.75
	C36	19 (3)	a=0.5112 (1); c=1.6626 (2)	15.7			
	C15	66 (2)	a=0.7223 (1)	5.76			
	$\alpha\text{Zr}$	4 (1)	a=0.3232 (1); c=0.5173 (3)	29.3			
Z36_mis2	C14	14 (3)	a=0.5116 (1); c=0.8292 (1)	16.0	8.80	6.81	1.79
	C36	26 (3)	a=0.5114 (1); c=1.6640 (1)	12.4			
	C15	55 (2)	a=0.7226 (1)	3.35			
	$\alpha\text{Zr}$	5 (1)	a=0.3234 (1); c=0.5172 (3)	30.3			
Z36_mis3	C14	15 (3)	a=0.5113 (1); c=0.8290 (1)	11.9	8.48	6.56	1.82
	C36	23 (3)	a=0.5110 (1); c=1.6624 (1)	11.4			
	C15	58 (2)	a=0.7221 (1)	4.20			
	$\alpha\text{Zr}$	4 (1)	a=0.3236 (1); c=0.5161 (3)	29.2			

**Tabla 4.19:** Análisis cuantitativo de las muestras de tipo Z36: Z36\_120, Z36\_mis1, Z36\_mis2 y Z36\_mis3.

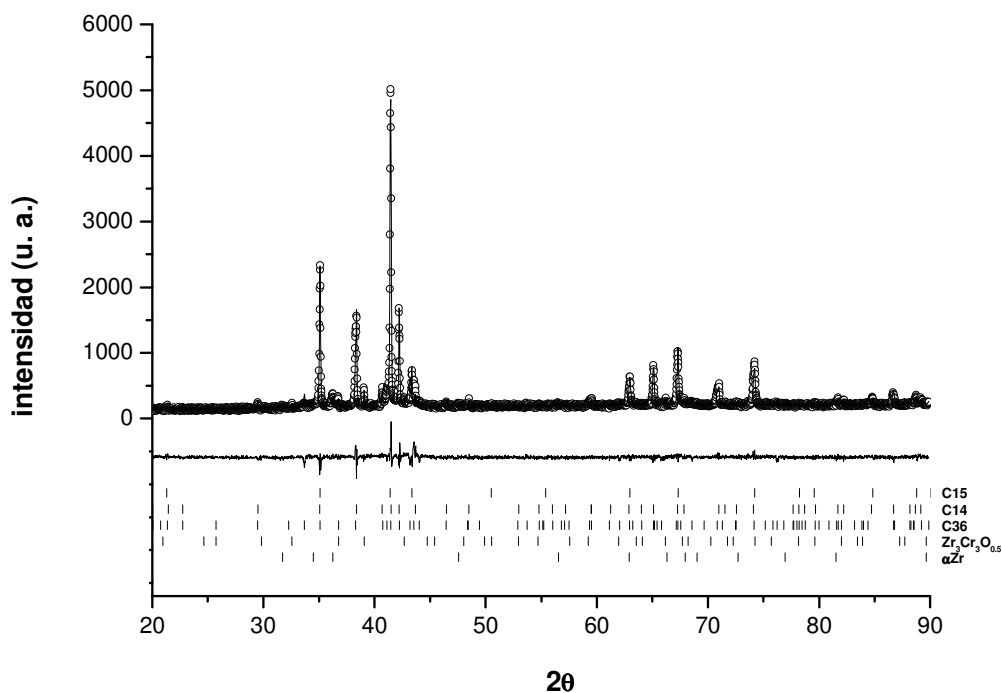
#### 4.3.1.3.2 COMPOSICIÓN

Para analizar el efecto de la composición sobre la retención de fases de Laves se tuvieron en cuenta las muestras: *estándar*, *ZrCr<sub>2</sub>\_120*, *Z36* y *Z36\_120*.



Los resultados de la caracterización mediante OM, SEM, EDX y XRD de las muestras *estándar*,  $ZrCr_2_{120}$  y  $Z36_{120}$  ya han sido comentados en este capítulo en las secciones 4.3.1.1 y 4.3.1.3.1. Respecto a la aleación Z36, indicar que su morfología y composición fue analizada con detalle en la Sección 3.4.5 del Capítulo 3.

La Figura 4.13 muestra el difractograma XRD en polvo de la aleación Z36.



**Figura 4.13:** Difractograma perteneciente a la muestra Z36.

En el difractograma anterior es destacable la existencia de picos asignables al óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$  y a la fase  $\alpha Zr$ . Por otro lado, la baja intensidad relativa del pico a  $\sim 38.3^\circ$  sugiere una significativa presencia fase C15 en el material.

El análisis cuantitativo mediante el método Rietveld tras el ajuste del difractograma anterior, ofreció los resultados de la Tabla 4.20.

muestra	fases	(% peso)	parám. red (nm)	$R_B$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
Z36	C14	23 (3)	$a=0.5114$ (1); $c=0.8284$ (1)	9.57	9.51	7.12	2.16
	C36	44 (2)	$a=0.5111$ (1); $c=1.6625$ (1)	13.0			
	C15	25 (2)	$a=0.7222$ (1)	5.68			
	$Zr_3Cr_3O_{0.5}$	3 (1)	$a=1.1972$ (1)	28.5			
	$\alpha Zr$	5 (1)	$a=0.3252$ (1); $c=0.5197$ (2)	31.5			

**Tabla 4.20:** Análisis cuantitativo de las muestra Z36.

Comparando los valores de abundancia de fases de Laves de esta última tabla con los de la Tabla 4.3 (muestra *estándar*) se aprecia que en la muestra rica en Zr queda retenida una menor proporción de fases hexagonales que en la muestra estequiométrica. Del mismo modo, si se tiene en cuenta las dos muestras aleadas a 120 A,  $ZrCr_2_{120}$  (Tabla 4.16) y  $Z36_{120}$  (Tabla 4.19), también se observa, que en ésta última, la abundancia de fases hexagonales retenidas se reduce significativamente respecto a la primera.

#### 4.3.1.4 EFECTOS DE LA MOLIENDA MECÁNICA Y ALEACIÓN BAJO ATMÓSFERA DE $H_2$ EN LA TRANSFORMACIÓN POLIMÓRFICA $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$

Con el fin de analizar los efectos sobre la transformación polimórfica entre fases de Laves que pudiesen causar los defectos microestructurales en las aleaciones de  $ZrCr_2$ , se tuvieron en cuenta dos tipos diferentes de material: el resultante de someter a molienda mecánica muestras aleadas bajo condiciones estándar, y el resultante de alear las muestras bajo atmósfera de  $Ar+H_2$ . Posteriormente, se aplicaron a estos materiales diferentes tratamientos de recocido.

##### *Muestras sometidas a molienda mecánica*

Las muestras estándar  $ZrCr_2_{e1}$  y  $ZrCr_2_{e2}$  fueron molidas durante 10 min y 30 min, respectivamente.<sup>p</sup> El material resultante fue prensado en pastillas<sup>q</sup> y recocido a 1173 K con tiempos de 3h y 20 h. Con estos tratamientos se obtuvieron diferentes materiales, cuyo etiquetado y condiciones de preparación se indican en la Tabla 4.21.

etiqueta	alea. de partida	tiempo de molienda	recocido
(1) $ZrCr_2_{e1}$	estándar	-	-
(19) $ZrCr_2_{e1\_10m}$	-	10 min.	sin recocido
(20) $ZrCr_2_{e1\_10m\_3h}$	-	10 min.	1173 K; 3h; enfr. natural
(21) $ZrCr_2_{e1\_10m\_20h}$	-	10 min.	1173 K; 20h; enfr. natural
(1) $ZrCr_2_{e2}$	estándar	-	-
(22) $ZrCr_2_{e2\_30m}$	-	30 min.	sin recocido
(23) $ZrCr_2_{e2\_30m\_3h}$	-	30 min.	1173 K; 3h; enfr. natural
(24) $ZrCr_2_{e2\_30m\_20h}$	-	30 min.	1173 K; 20h; enfr. natural

**Tabla 4.21:** Etiquetado y condiciones de preparación de las muestras utilizadas en el estudio de los efectos de la molienda mecánica en la transformación de Fases de Laves.

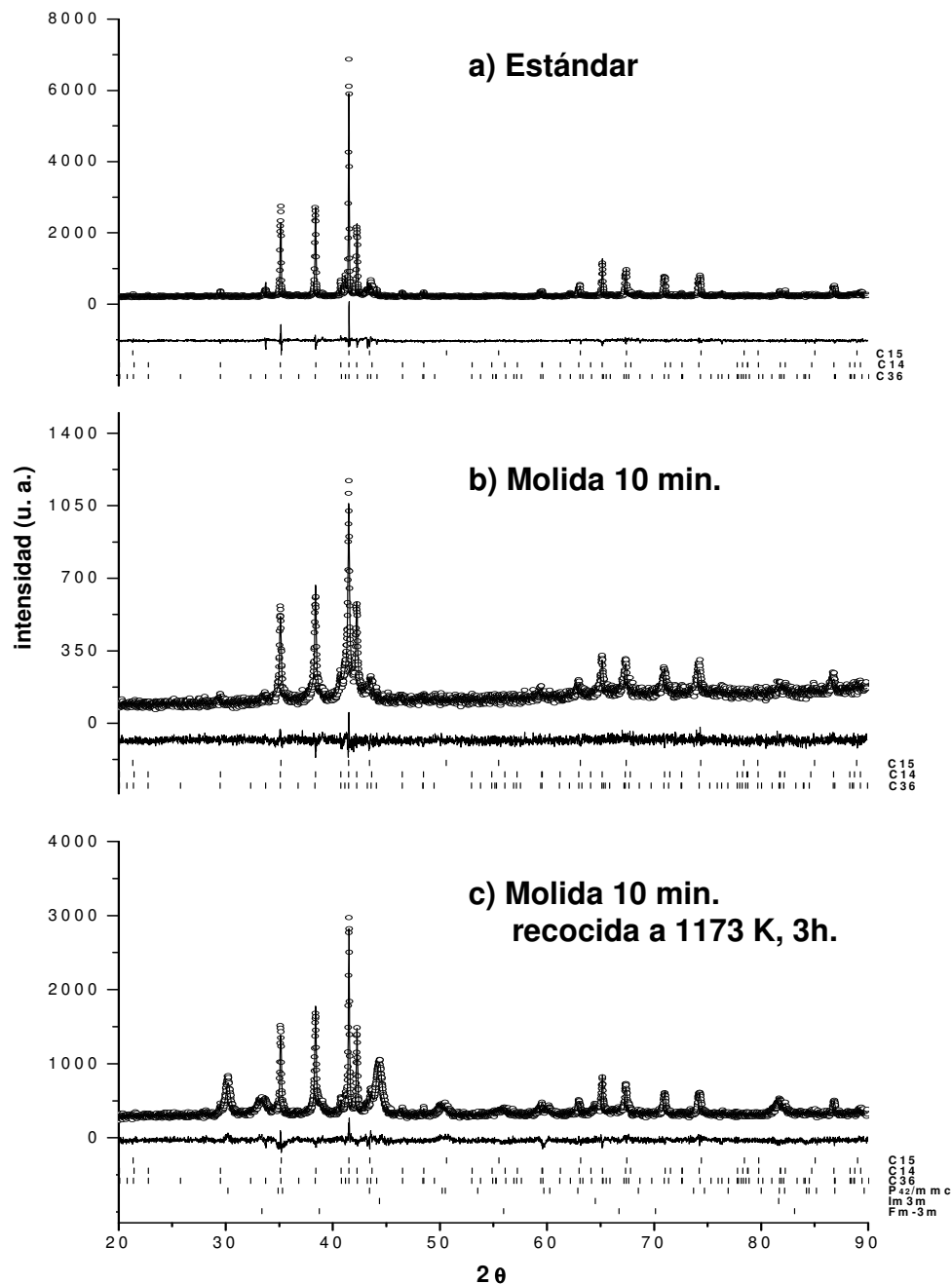
<sup>o</sup> Las referencias  $e1$  o  $e2$  ("estándar 1 o 2") sirven para indicar que las muestras con idéntica referencia pertenecen al mismo material.

<sup>p</sup> La molienda se realizó bajo atmósfera de Ar en el molino de bolas cuyas características se detallan en el Capítulo 2.

<sup>q</sup> La presión se fijó a  $9.8 \cdot 10^8$  Pa, a temperatura ambiente.

Todo el material se caracterizó mediante difracción en polvo. Las muestras recocidas con tiempos de 20 h (*ZrCr<sub>2</sub>\_e1\_10m\_20h* y *ZrCr<sub>2</sub>\_e2\_30m\_20h*) no pudieron ser analizadas mediante el método Rietveld debido a la masiva presencia de óxidos en las muestras. Por lo tanto, de este tipo de material sólo se obtuvieron resultados a nivel cualitativo.

La Figura 4.14 corresponde a los difractogramas de las tres primeras aleaciones de la Tabla 4.21 (los tres pertenecientes a las muestras con etiqueta *e1*).

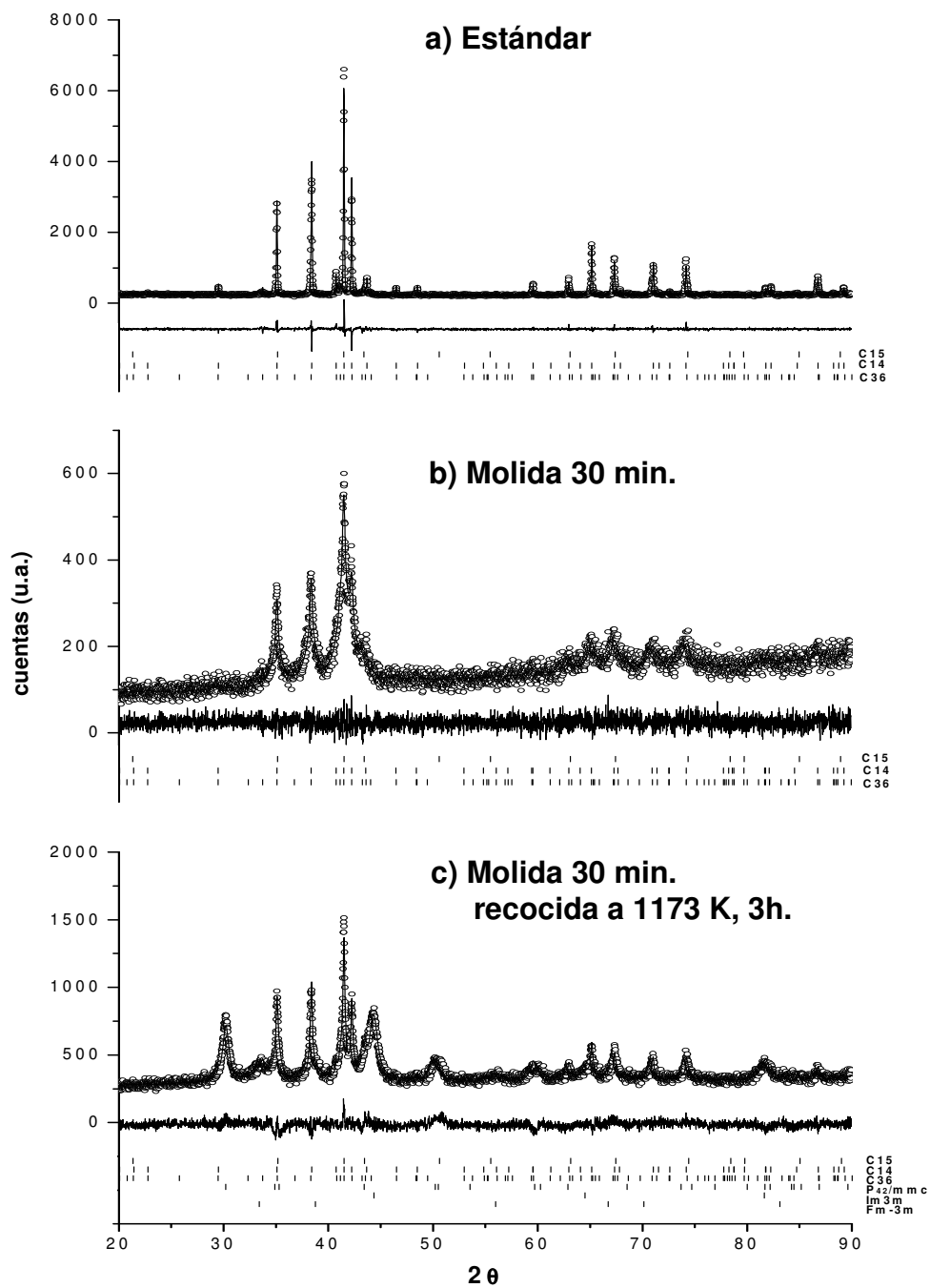


**Figura 4.14:** Difractogramas de las muestras: a) *ZrCr<sub>2</sub>\_e1*; b) *ZrCr<sub>2</sub>\_e1\_10m*; y c) *ZrCr<sub>2</sub>\_e1\_10m\_3h*. Notar las diferentes escalas verticales.

Las intensidades relativas de los picos de Bragg de estos difractogramas indican sólo ligeras diferencias en la proporción de fases de Laves en cada una de las muestras; sin embargo, si es apreciable un aumento de la anchura de los picos correspondientes a estas fases en las muestras molidas. Bajo estas premisas, una primera conclusión es que la molienda de 10 min no provoca transformaciones de fase en el material pero sí genera defectos microestructurales (el aumento de la anchura de los picos está relacionado con cambios en el tamaño y deformación en los dominios cristalinos). Una segunda conclusión es que, bajo la hipótesis de la existencia de un mayor número de defectos en el material, el tratamiento de recocido a 1173 K y 3 h resulta insuficiente a la hora de facilitar la transformación  $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$ . También es reseñable que dicho tratamiento de recocido elimina de forma significativa los defectos microestructurales generados en la molienda. En la Figura 4.14.c se observan reflexiones de Bragg en las posiciones 33.4°, 44.3°, 50.3° y 64.5°. Estos picos han podido ser relacionados con los óxidos  $Zr_{0.9}Cr_{0.1}O_{1.95}$  (tetragonal,  $P4_2/mmc$ ) y ZrO (cúbica  $fcc$ ,  $Fm\bar{3}m$ ), y con Cr (cúbica  $bcc$ ,  $Im\bar{3}m$ ). La formación de los dos óxidos estaría favorecida por el tratamiento de recocido sobre el material en polvo (pastillas prensadas de  $ZrCr_2_{e1\_10m\_3h}$ ), lo que, a su vez, generaría la segregación de Cr.

La Figura 4.15 corresponde a los difractogramas de las muestras con referencia  $e2$  de la Tabla 4.21. Un primer análisis de dichos difractogramas, indica que al igual que en las muestras anteriores, la intensidad relativa de los picos más notables pertenecientes a las fases de Laves apenas cambia en las tres aleaciones. Este resultado implica que ni el nuevo tiempo de molienda, ni el posterior tratamiento de recocido afectan a la proporción de estas fases respecto a las aleadas bajo condiciones estándar. Sin embargo, son destacables las enormes anchuras de los picos del difractograma correspondiente a la muestra  $ZrCr_2_{e2\_30m}$  (Figura 4.15.b), lo que significa que la molienda de 30 minutos provoca un daño severo en la microestructura de la muestra. Los efectos del tratamiento de recocido de 3 h sobre la muestra molida se hace visible en la Figura 4.15.c, ya que reduce significativamente la anchura de los picos del difractograma, sugiriendo una recristalización del material.

Un último resultado se obtiene al comparar el patrón de la Figura 4.15.c con el de la Figura 4.14.c, y es que las intensidades relativas asociadas tanto al óxido  $Zr_{0.9}Cr_{0.1}O_{1.95}$  como al Cr aumentan significativamente. Este resultado puede explicarse por el efecto que la molienda ejerce sobre el tamaño de las partículas: a mayor tiempo de molienda menor tamaño, lo que implica una mayor superficie efectiva del material molido, y, por lo tanto, mayor susceptibilidad de reaccionar con el O durante el tratamiento de recocido, formándose así mayor cantidad de óxido  $Zr_{0.9}Cr_{0.1}O_{1.95}$ , con la consiguiente segregación de Cr.



**Figura 4.15:** Difractogramas XRD de las muestras: a)  $ZrCr_2_{e2}$ ; b)  $ZrCr_2_{e2_{30m}}$ ; y c)  $ZrCr_2_{e2_{30m_{3h}}}$ . Notar las diferentes escalas verticales.

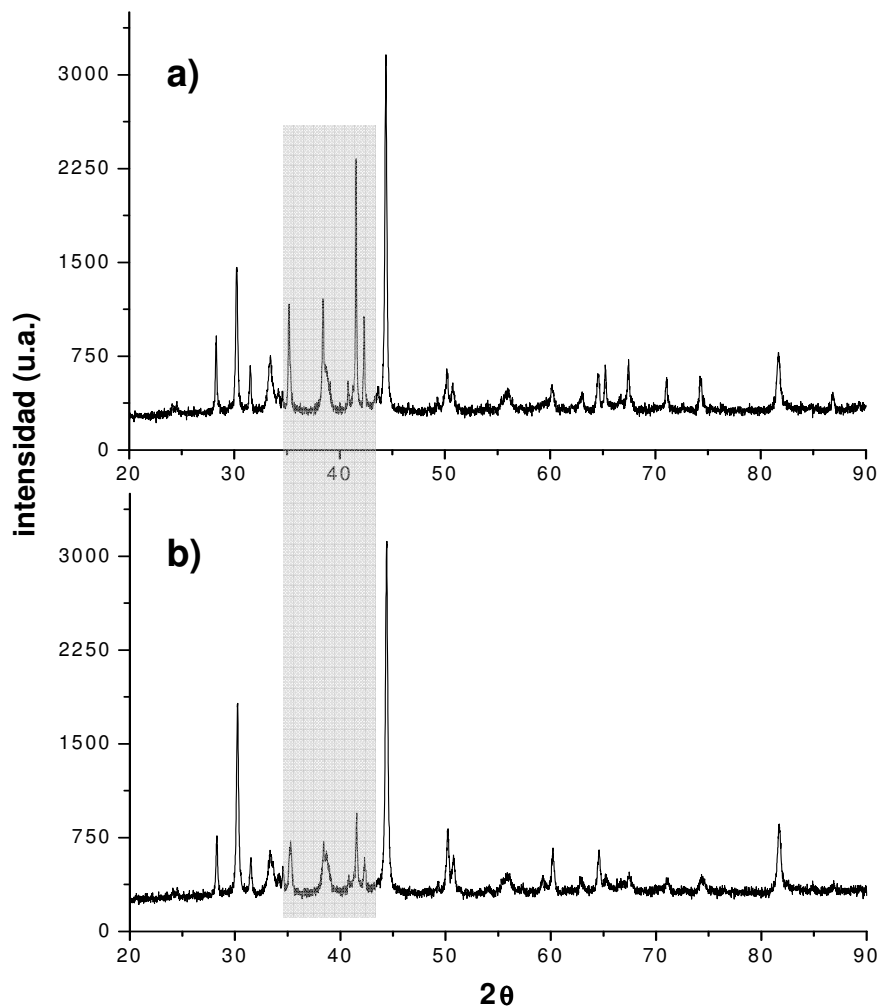
La Tabla 4.22 indica los valores correspondientes al análisis cuantitativo obtenidos mediante el método Rietveld de los patrones de las Figuras 4.14 y 4.15.

muestra	fases	(% peso)	parám. red (nm)	R <sub>B</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	$\chi^2$
ZrCr <sub>2</sub> _e1	C14	40 (2)	a=0.5109 (1); c=0.8282(2)	11.3	9.31	7.19	2.44
	C36	50 (2)	a=0.5102 (1); c=1.6605 (1)	10.4			
	C15	10 (3)	a=0.7210 (1)	9.06			
ZrCr <sub>2</sub> _e1_10m	C14	39 (2)	a=0.5109 (1); c=0.8289(1)	7.17	9.33	7.40	1.25
	C36	54 (2)	a=0.5109 (1); c=1.6603 (4)	9.35			
	C15	7 (3)	a=0.7212 (1)	6.69			
ZrCr <sub>2</sub> _e1_10m_3h	C14	20 (3)	a=0.5108 (1); c=0.8284(1)	8.38	6.88	5.36	1.78
	C36	23 (3)	a=0.5102 (1); c=1.6607 (1)	9.48			
	C15	2 (3)	a=0.7207 (1)	12.2			
	Zr <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>0.95</sub> P4 <sub>2</sub> /mmc	10 (1)	a=b=0.3632 (1); c=0.5079 (1)	17.3			
	Cr Im3m	29 (1)	a=2.887 (1)	4.65			
	ZrO Fm-3m	16 (1)	a = 0.4645 (1)	10.4			
ZrCr <sub>2</sub> _e2	C14	73 (2)	a=0.5111 (1); c=0.8278 (1)	8.11	7.88	6.11	1.86
	C36	23 (2)	a=0.5106 (1); c=1.6605 (1)	5.74			
	C15	4 (3)	a=0.7214 (1)	11.7			
ZrCr <sub>2</sub> _e2_30m	C14	74 (3)	a=0.5110 (2); c=0.8299 (3)	5.88	8.88	6.94	1.21
	C36	16 (3)	a=0.5110 (1); c=1.6593 (4)	5.38			
	C15	10 (3)	a=0.7211 (2)	4.56			
ZrCr <sub>2</sub> _e2_30m_3h	C14	10 (3)	a=0.5101 (1); c=0.8283(1)	9.25	6.67	5.18	1.67
	C36	36 (2)	a=0.5104 (1); c=1.6610 (2)	8.39			
	C15	1 (3)	a=0.7207 (2)	9.74			
	Zr <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>0.95</sub> P4 <sub>2</sub> /mmc	13 (1)	a=b=0.3633 (1); c=0.5079 (1)	16.4			
	Cr Im3m	30 (1)	a=2.887 (1)	3.28			
	ZrO Fm-3m	11 (1)	a = 0.4644 (1)	12.5			

**Tabla 4.22:** Resultados del análisis cuantitativo de muestras estándar, molidas y recocidas de referencias e1 y e2.

El análisis cuantitativo confirma que las moliendas de 10 y 30 minutos no producen efectos significativos de transformación de fases de Laves en el material y que en las dos muestras recocidas a 1173 K durante 3 h, existe una significativa abundancia de los óxidos Zr<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>0.95</sub> y ZrO, y también de Cr. Las fases hexagonales se encuentran retenidas en las dos muestras recocidas, en una proporción sobre la fase cúbica similar a la de las muestras molidas. Debido a factores de ruido, anchuras y solapamiento de picos en los difractogramas, especialmente en los correspondientes a las muestras recocidas, a la hora de sacar conclusiones hay que considerar con cierta cautela los valores de abundancias y parámetros de red correspondientes a las muestras molidas de esta última tabla.

La Figura 4.16 muestra los difractogramas XRD de las muestras  $ZrCr_2_{e1\_10m\_20h}$  y  $ZrCr_2_{e2\_30m\_20h}$ . Por lo que se observa en ellos, el grado de oxidación del material es tan elevado (ver pico a  $\sim 44^\circ$  correspondiente al óxido  $Zr_{0.9}Cr_{0.1}O_{1.95}$ ) que no se pueden obtener conclusiones fiables. A pesar de todo, por la intensidad relativa de los picos de las fases de Laves de ambos difractogramas (área sombreada) se deduce que en el material siguen retenidas las fases hexagonales sin aparente cambio en la proporción.

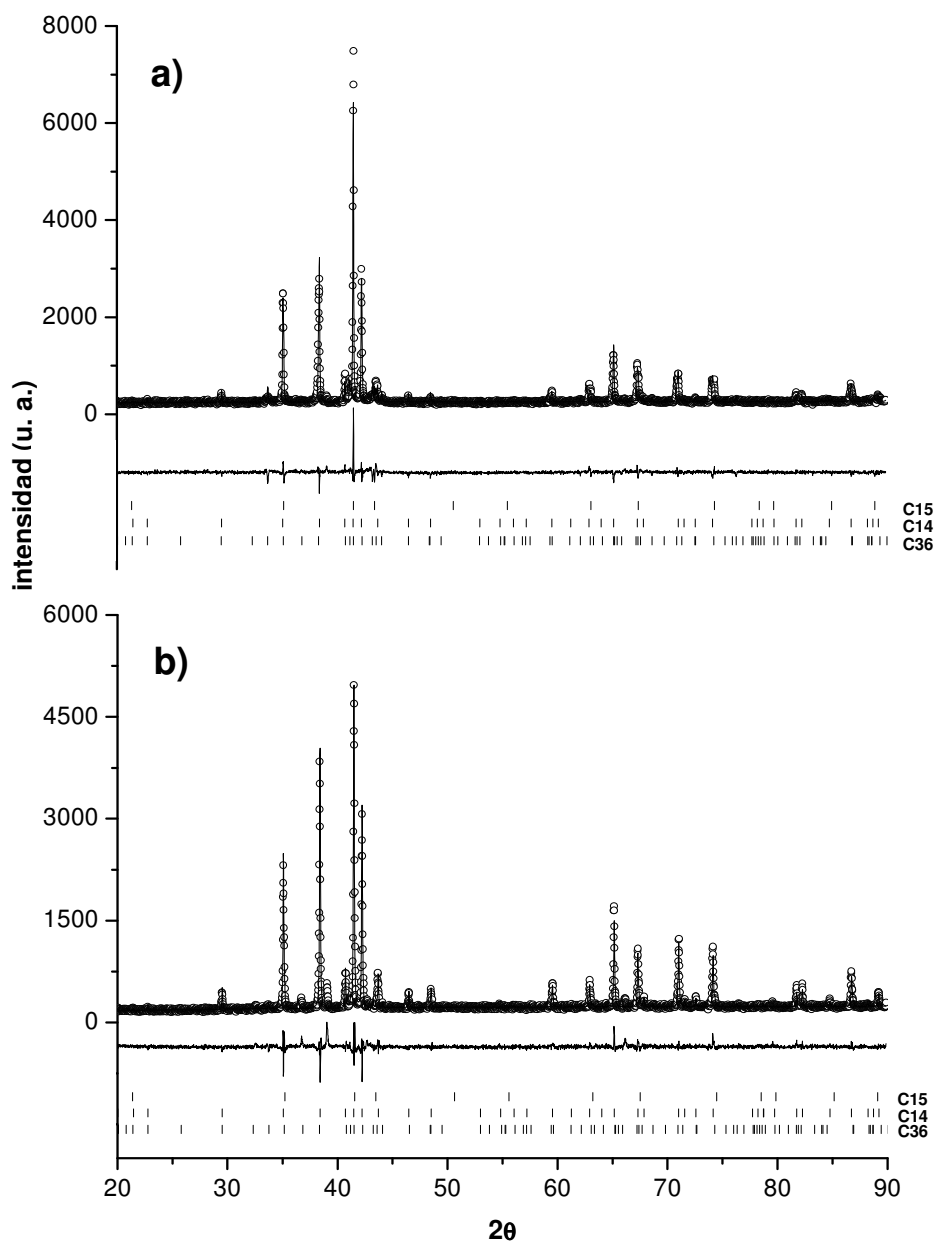


**Figura 4.16:** Difractogramas de las muestras: a)  $ZrCr_2_{e1\_10m\_20h}$ ; b)  $ZrCr_2_{e2\_30m\_20h}$ .

### *Muestras aleadas bajo atmósfera de hidrógeno*

Las muestras aleadas bajo atmósfera parcial de  $H_2$  ( $ZC_{65\_H10}$  y  $ZC_{65\_H100}$ ) fueron sometidas a un tratamiento de recocido a 1173 K y 20 horas de duración con el fin de comprobar si el hidrógeno intersticial, considerado como impureza, podía afectar también a la transformación polimórfica, y por lo tanto,

a la abundancia de las fases de Laves retenidas en el material. La Figura 4.17 muestra los difractogramas en polvo de ambas aleaciones.



**Figura 4.17:** Difractogramas de las muestras: a) ZC\_65\_H10\_20; b) ZC\_65\_H100\_20.

Los difractogramas de esta última figura son prácticamente coincidentes con los de las aleaciones ZC\_65\_H10 y ZC\_65\_H100 (Figura 4.8), por lo que se deduce que el tratamiento de recocido no afecta estructuralmente a las muestras y tampoco a la proporción de fases hexagonales de Laves retenidas en ellas. La Tabla 4.23 ofrece los valores del análisis cuantitativo de los difractogramas anteriores mediante el método Rietveld. Comparando los resultados de esta



última tabla con los de la Tabla 4.13 (muestras aleadas bajo presión parcial de H<sub>2</sub>, sin recocer) se confirma el resultado anterior, pudiendo concluirse que tras el recocido, no se producen cambios en las proporciones de fases hexagonales en ninguna de las dos muestras. Es destacable de esta Tabla el valor del parámetro de red de la fase C15 en la muestra *ZC\_65\_H100\_20*. Este resultado anómalo se debe a la imprecisión en el ajuste de esta fase, debido a la baja abundancia con la que se presenta en el material.

muestra	F. de laves	(% peso)	parám. red (nm)	R <sub>B</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	$\chi^2$
(23) <i>ZC_65_H10_20</i>	C14	50 (2)	a=0.5111 (1); c=0.8280 (1)	10.7	8.95	6.84	2.47
	C36	43 (2)	a=0.5105 (1); c=1.6610 (1)	10.1			
	C15	7 (3)	a=0.7212 (1)	14.8			
(24) <i>ZC_65_H100_20</i>	C14	87 (2)	a=0.5111 (1); c=0.8280(1)	5.84	9.34	6.88	2.44
	C36	11 (3)	a=0.5102 (1); c=1.6602 (4)	12.7			
	C15	2 (3)	a=0.7201 (1)	29.7			

**Tabla 4.23:** Resultados del análisis cuantitativo de muestras *ZC\_65\_H10\_20* y *ZC\_65\_H100\_20*.

## 4.3.2 MICROESTRUCTURA

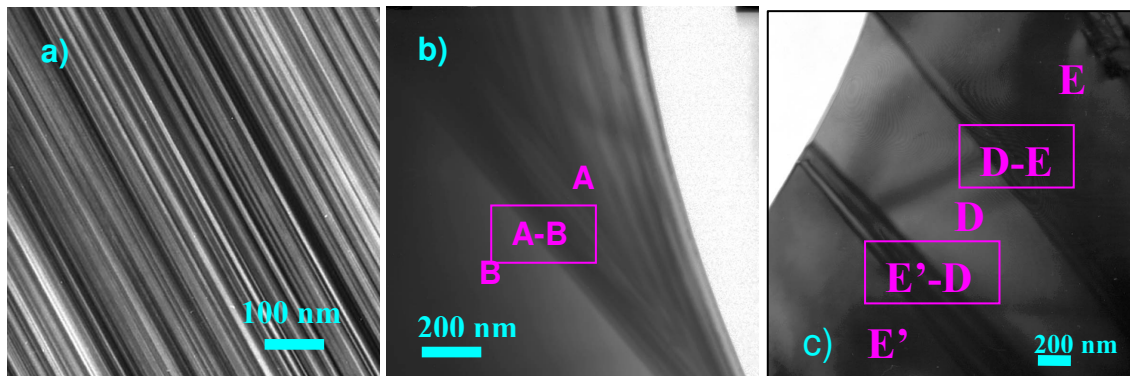
### 4.3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Para el análisis microestructural del compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$  mediante TEM se tomaron cuatro aleaciones Zr-Cr, dos de ellas con composición dentro del rango de solubilidad del compuesto ( $\text{ZrCr}_2_{e3}$  y  $\text{ZrCr}_2_{1573\_3h}$ ), otra en el límite (Z36), y una última fuera de dicho rango (Z85). En la Tabla 4.2 se indicaron las condiciones de aleación de estas cuatro muestras.

## Observaciones experimentales e interpretación

### Muestra (1) $\text{ZrCr}_2_{e3}$

En esta aleación se analizaron tres zonas diferentes: Zona 1, Zona 2 y Zona 3. La Figura 4.18 muestra tres imágenes de campo brillante (BF) representativas de cada una de ellas.



**Figura 4.18:** Imágenes BF correspondientes a las zonas: Zona 1 (a); Zona 2 (b); Zona 3 (c).

### Zona 1

Como se observa en la Figura 4.18.a, esta zona se caracteriza por un fuerte interlineado de diferentes anchuras.

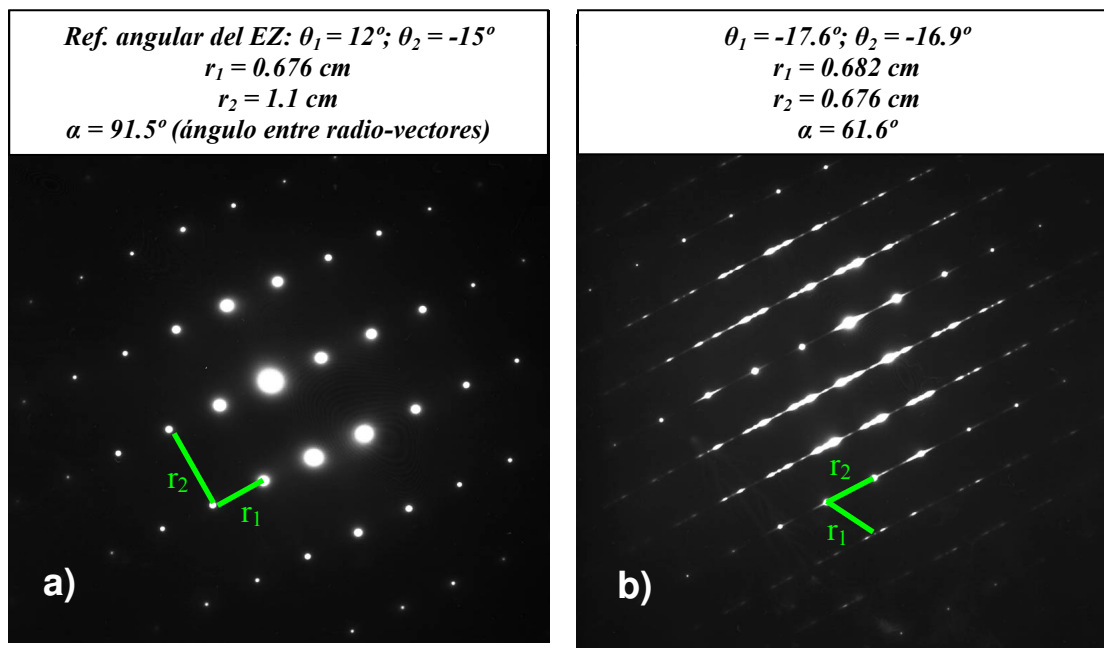
Ya se comentó en el Capítulo 1 que los compuestos intermetálicos con fases de Laves presentan, generalmente, dos tipos de defectos que en clave cristalográfica resultan prácticamente indistinguibles: los defectos de apilamiento (SF)<sup>r</sup>, muy comunes en las fases hexagonales y cúbica compactas, y

---

<sup>r</sup> Staking fault.

el micromaclado<sup>s</sup>, típico de fases con estructura cúbica *fcc*. El interlineado de la Figura 4.18.a está asociado a uno de estos tipos de defectos.

La estructura cristalográfica del grano que exhibe este denso interlineado se analizó mediante difracción de electrones ( $L=100\text{ cm}$ ;  $K=2.841\text{ Å.cm}$ ), obteniéndose los dos patrones de la Figura 4.19.



**Figura 4.19:** Patrones de difracción (SADP)<sup>t</sup> de la Zona 1: a) EZ  $[-1\ 1\ 0\ 0]$ ; b) EZ  $[-1\ 2\ -1\ 0]$

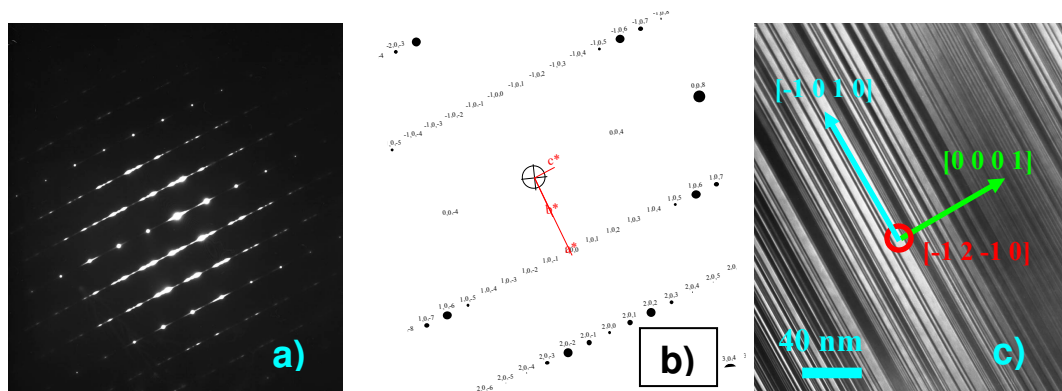
Con las referencias angulares de los ejes de zona ( $\theta_1$  y  $\theta_2$ ), la longitud y posición relativa de los radiovectores ( $r_1$ ,  $r_2$ ,  $\alpha$ ), y con la ayuda del software CARINE (herramientas: Identificación de Planos y Proyección Estereográfica), se pudo asignar a cada uno de los patrones los ejes de zona: a)  $[-1\ 1\ 0\ 0]$  y b)  $[-1\ 2\ -1\ 0]$ , ambos pertenecientes a la traza  $(0\ 0\ 0\ 1)$ , de la fase de Laves C36. Por lo tanto, el grano correspondiente a la Zona 1 posee estructura de Laves C36.

En el SADP de la Figura 4.19.b aparece un efecto de doble difracción que es característico de fases hexagonales de orden superior a la C14, lo que viene a confirmar el resultado anterior. Este mismo efecto ha sido observado por O. Zhou y colab.<sup>10</sup> cuando estudiaban la estabilidad de esta fase en muestras de  $\text{Zr}(\text{CrV})_2$  (2% at. V), y por Kumar y colab.<sup>11</sup> cuando analizaban la estructura y la composición en precipitados de  $\text{ZrCr}_2$  de muestras con composición 8 %at. Zr (zona de dos fases del diagrama Zr-Cr), aunque no se indicaba de modo preciso si sus patrones de difracción pertenecían a la fase C36 (4H) o a otra estructura

<sup>s</sup> Microtwinning.

<sup>t</sup> Select Area Diffraction Patterns.

semejante de mayor período de empaquetamiento (6H u 8H). Estas variedades polimórficas de alto orden fueron encontrados en muestras de  $\text{ZrCr}_2$  hace varias décadas<sup>12,13</sup> y distinguirlas no resulta tarea fácil. Actualmente, las técnicas de microscopía electrónica de alta resolución unidas a análisis de difractogramas FFT<sup>u</sup>, permiten medir el parámetro de red  $c$  de estas estructuras directamente sobre las microfotografías, lo que da información precisa del orden de la estructura. En nuestro caso, para poder confirmar que el grano analizado corresponde a la fase de Laves C36, se ha realizado una simulación del patrón de difracción de esta fase con la ayuda del software CARINE (Figura 4.20.b), verificando la coincidencia entre los patrones real y simulado.



**Figura 4.20:** a) SADP de la Zona 1 ; b) diagrama de difracción simulado con CARINE; c) orientaciones cristalográficas asignadas al interlineado del grano.

La orientación cristalográfica del interlineado se obtuvo a partir del diagrama de difracción simulado para la fase C36 (Figura 4.20.b). El SADP (4.20.a) y la imagen de campo claro (4.20.c) fueron tomados con la misma orientación relativa del haz de electrones respecto a la muestra. Los puntos de doble difracción indicaron la dirección de los planos en la que se producen los defectos de apilamiento o micromaclado ( $[0\ 0\ 0\ 1]$ ), por lo que dicha dirección coincide con la del plano basal de la estructura C36.

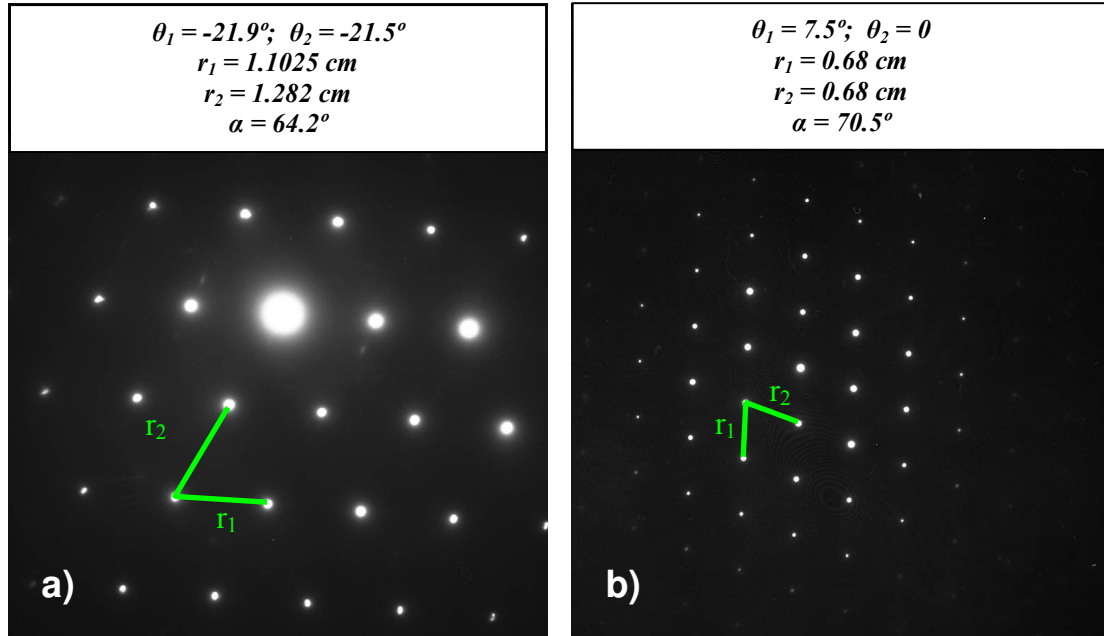
## Zona 2

En esta zona (imagen BF de la Figura 4.18.b) se distinguen dos granos (marcas A y B) separados mediante una interfase o frontera (marca A-B).

<sup>u</sup> Fast-Fourier Transformation

### Grano A

Del grano A se obtuvieron los SADP de la Figura 4.21, manteniendo en ambos las mismas condiciones de microscopio,  $L = 100 \text{ cm}$  y  $K = 2.841 \text{ Å.cm}$ .



**Figura 4.21:** SADP's pertenecientes al grano A de la Zona 2: a) EZ [1 4 1]; b) EZ [1 1 0].

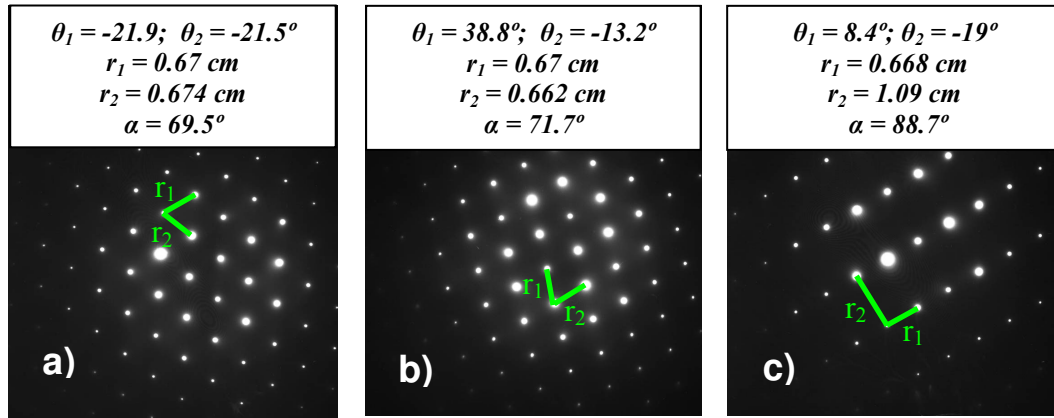
Al SADP de la Figura 4.21.a se asignó el eje de zona [1 4 1] de la fase cúbica de Laves C15. El análisis del SADP 4.21.b descartó la posibilidad de que el grano estuviese orientado según un eje de zona de alguna de las fases hexagonales de Laves, pudiendo, por el contrario, ser relacionado con el eje de zona [1 1 0] de la fase cúbica C15. Con la ayuda de la proyección estereográfica, se comprobó que la traza que contiene estos dos ejes de zona es la (1 -1 3). Las medidas angulares entre los ejes de zona y las de los valores goniométricos confirmaron que este grano poseía estructura de Laves C15.

### Grano B

La Figura 4.22 muestra los diagramas de difracción correspondientes a este grano. Las condiciones del microscopio fueron las mismas que las del análisis anterior.

El SADP de la Figura 4.22.a es equivalente al 4.22.b, y a ambos se les asociaron, respectivamente, los ejes de zona [1 1 0] y [1 0 1], pertenecientes a la fase cúbica C15. Al patrón 4.22.c se le asignó el eje de zona [2 1 1], también perteneciente a la fase C15. Los tres ejes de zona pertenecían a la traza (-1 1 1).

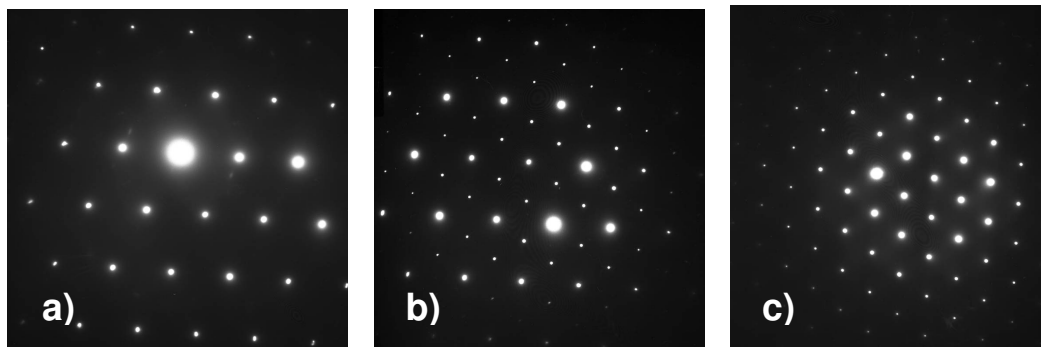
Con estos datos y teniendo en cuenta los valores goniométricos, se concluyó que el grano B posee estructura cúbica de Laves C15.



**Figura 4.22:** Patrones de difracción en el grano B (Zona 2). a) EZ: [1 1 0]; b) EZ: [1 0 1]; c) EZ: [2 1 1].

#### ***Frontera A-B***

Para analizar la frontera entre los granos anteriores (marca A-B de la Figura 4.18.b) se tomaron tres SADP muy próximos entre sí: uno representativo de la zona A (4.23.a), otro de la B (4.23.c), y un último de la interfase A-B (4.23.b); todos ellos sin modificar la posición angular del portamuestras, es decir, manteniendo la misma posición relativa de la muestra respecto al haz primario.



**Figura 4.23:** SADP's pertenecientes a la zona próxima a la frontera A-B: a) Zona A; b) Zona A-B (interfase); c) Zona B.

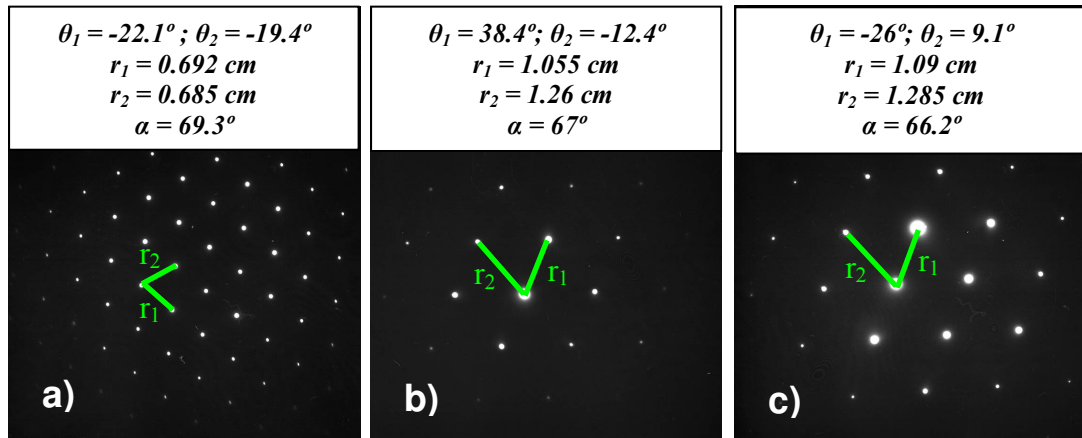
Como en patrones anteriores (4.21.a y 4.22.b), al SADP de la Figura 4.23.a se asignó el eje de zona [1 4 1], y al SADP de la Figura 4.23.c, el [1 0 1]. El SADP 4.23.b es una yuxtaposición de los dos anteriores, lo que significa que la interfase entre los dos granos A y B podría ser identificada como una macla.

### Zona 3

En esta zona (Figura 4.18.c) se distinguen tres granos diferentes (marcas E', D y E), separados por dos fronteras o interfases (E'-D y D-E). El análisis de cada uno de estos granos se llevó a cabo bajo condiciones del microscopio  $L=100\text{ cm}$  y  $K=2.841\text{ Å.cm}$ .

#### Grano E

La Figura 4.24.a muestra el único SADP que se tomó en este grano. Este diagrama de difracción fue asociado al EZ [1 1 0], correspondiente a la fase de Laves C15.



**Figura 4.24:** a) SADP pertenecientes a los granos. a) E (EZ: [1 1 0]); b) D (EZ: [1 4 1]); c) D (EZ: [-1 1 4]).

#### Grano D

Los SADP 4.24.b y 4.24.c pertenecen al grano D y, aunque fueron tomados desde diferentes posiciones goniométricas, ambos son idénticos. Por coincidencia con otros SADP anteriormente analizados, a estos dos últimos se les asignó ejes de zona de la familia  $\langle 1\ 4\ 1 \rangle$  pertenecientes a la fase de Laves C15. Con ayuda de la proyección estereográfica y los valores angulares de la posición de la muestra se asignó al diagrama 4.24.b el eje de zona [1 4 1], y al 4.24.c, el eje [-1 1 4]. En conclusión, el grano D también posee estructura cúbica de Laves C15.

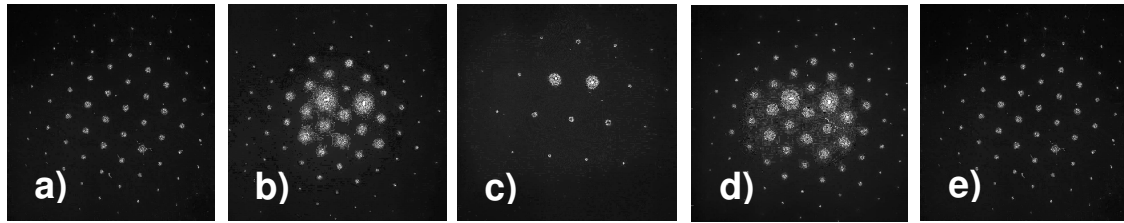
### **Grano E'**

Para este grano, no se tomaron referencias angulares ya que se verificaron, desde diferentes ejes de zona, los mismos SADP que en el grano E. Por ello, se le asignó también la fase de Laves C15.

En conclusión, los tres granos de la Figura 4.18.c poseen estructura cúbica de Laves C15.

### **Fronteras**

Para el análisis de las fronteras E'-D y D-E de la Figura 4.18.c, se procedió a la obtención de SADP en zonas muy próximas a ellas, manteniendo en todas la misma orientación relativa de la muestra respecto al haz primario. La Figura 4.25 muestra los SADP correspondientes a estas zonas.



**Figura 4.25:** SADP's pertenecientes a los diferentes granos e interfases de la Zona 3: a) grano E; b) frontera D-E; c) grano D; d) frontera E'-D; e) grano E'.

Por comparación de estos diagramas con otros ya analizados en las Zonas 2 y 3 de esta misma muestra, los ejes de zona asignados a cada diagrama de la Figura 4.24 fueron los siguientes: a)  $[1\ 0\ 1]$ ; b)  $[1\ 0\ 1]$  y  $[1\ 4\ 1]$ ; c)  $[1\ 4\ 1]$ ; d)  $[1\ 4\ 1]$  y  $[1\ 0\ 1]$ ; e)  $[1\ 0\ 1]$ .

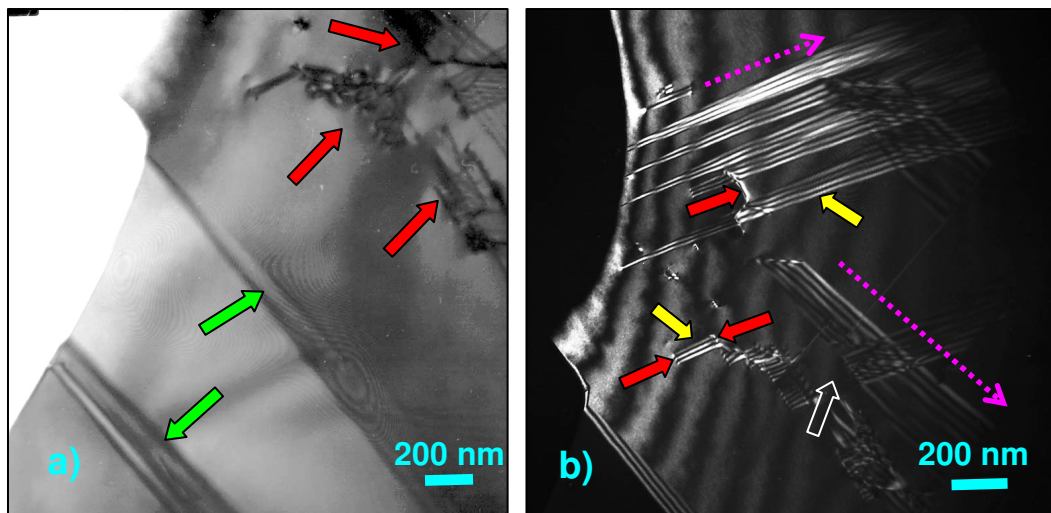
El grano E y la frontera D-E también fueron analizadas mediante técnicas de imagen BF y DF. La Figura 4.26 muestra dos fotografías de esas zonas. La Figura 4.26.a muestra un área poblada de dislocaciones (flechas macizas rojas) y también una serie de franjas con tonalidades claras y oscuras separando granos diferentes (flechas macizas verdes), que por su aspecto y forma, podrían estar asociadas a fronteras de gran ángulo. La imagen de campo oscuro (4.26.b) muestra diferentes interlineados compuestos de franjas de tonalidades claras y oscuras (flechas macizas amarillas).<sup>v</sup> Estos interlineados pueden asociarse a la existencia de defectos de apilamiento en la estructura del material. De cada

---

<sup>v</sup> Las bandas son generadas por el haz electrónico al incidir sobre un defecto de apilamiento con una determinada inclinación respecto a dicho haz. La distancia entre franjas oscuras marca la profundidad a la cual dichas franjas son producidas por el factor de fase  $2\pi\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}_F$ , donde  $\mathbf{g}$  es el vector de la red recíproca para un plano reflectante y  $\mathbf{R}_F$  el vector que representa el plano de defecto.



conjunto de bandas horizontales, las dos extremas representan la intersección entre el defecto de apilamiento con la superficie del material, por lo que la anchura del interlineado puede relacionarse con el grosor de la muestra. Al mismo tiempo, estas agrupaciones de bandas de diferente tonalidad están limitadas transversalmente por dos dislocaciones parciales (flechas macizas rojas). Otro hecho a destacar de esta imagen DF es la doble direccionalidad en el interlineado en este grano E (flechas discontinuas de color malva). La múltiple direccionalidad es característica de estructuras cristalinas con alta simetría, y por extensión de la fase de Laves C15 (en esta fase existen cuatro planos equivalentes de alta densidad de empaquetamiento  $\{1\ 1\ 1\}$ ). La existencia de faltas de apilamiento en planos equivalentes puede generar superposiciones entre estos planos apareciendo en las imágenes zonas de extinción de las franjas, como puede ser el caso de la zona señalada con una flecha hueca blanca en la Figura 4.26.b.

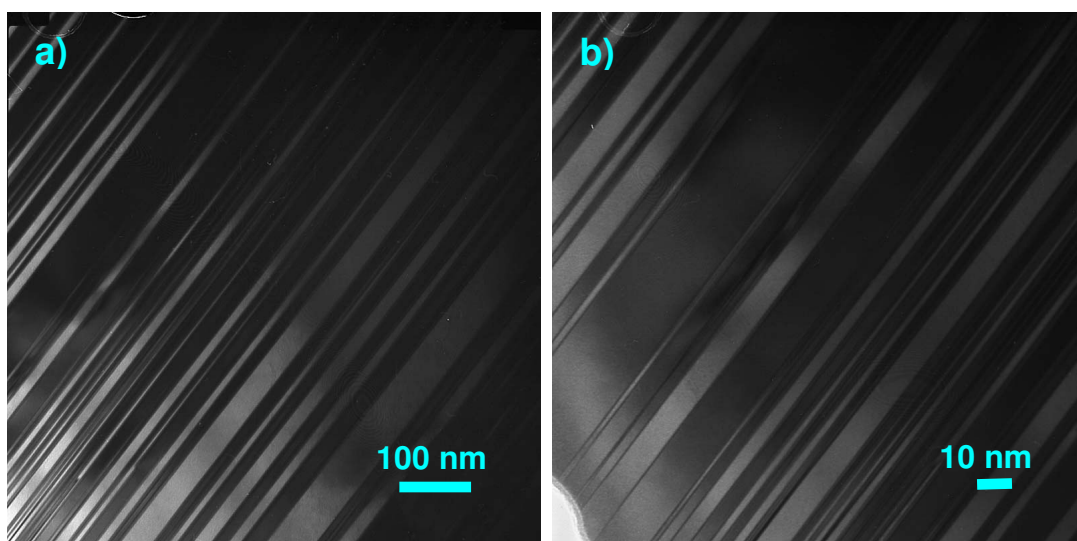


**Figura 4.26:** Fotografías TEM del grano E y frontera D-E (Zona 3):.a) BF; b) DF.

### ***Muestra (16) ZrCr<sub>2</sub>\_1540\_3***

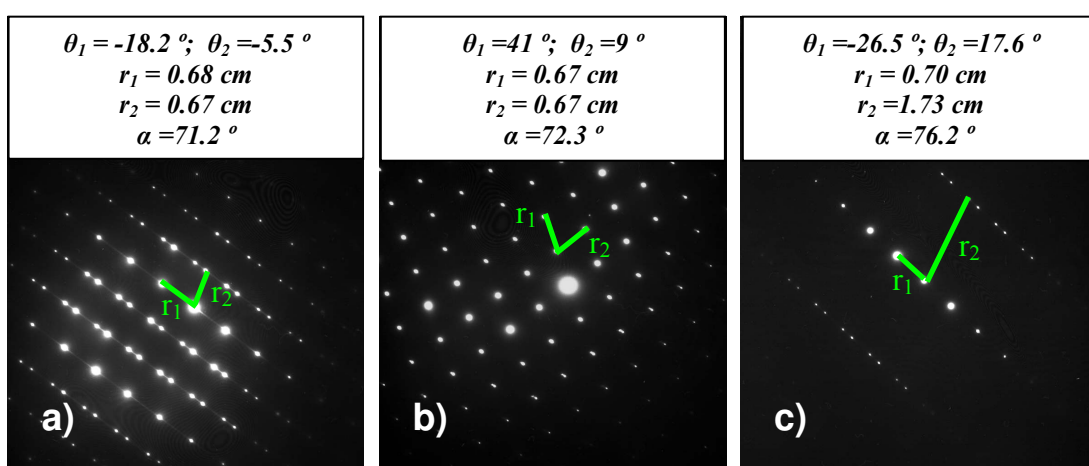
Como se indicó en la Tabla 4.2, esta muestra corresponde a una aleación de ZrCr<sub>2</sub> sometida a tratamiento de recocido a 1540 K durante 3 h.

La Figura 4.27 muestra dos imágenes BF pertenecientes a una zona de un mismo grano. Por lo que se aprecia en ambas imágenes, la característica microestructural más destacable es la presencia de un denso interlineado. Esta característica ha sido observada y analizada en multitud de estudios sobre compuestos intermetálicos AB<sub>2</sub> con fase de Laves C15, y está directamente relacionada con defectos de micromaclado.



**Figura 4.27:** Imágenes BF de la muestra  $ZrCr_2_{1540\_3}$ : a) magnificación x80K; b) magnificación x200K

Sobre la zona de denso interlineado, manteniendo unas condiciones de microscopio,  $L=100\text{ cm}$  y  $K=2.841\text{ Å.cm}$ , se tomaron los tres SADP de la Figura 4.28. El SADP 4.28.a se obtuvo manteniendo la misma posición relativa de la muestra respecto al haz primario que en la obtención de las imágenes BF de la Figura 4.27, asociándole un eje de zona del tipo  $[1\ -1\ 0]$ ; al SADP 4.28.b se asignó un eje de zona de la misma familia, con componentes  $[0\ -1\ 1]$ ; por último, al SADP 4.28.c se asignó el eje de zona  $[-2\ 1\ 3]$ . Los dos primeros pertenecían a la traza  $(1\ 1\ 1)$  y el tercero a la  $(2\ 1\ 1)$  de la fase de Laves C15.

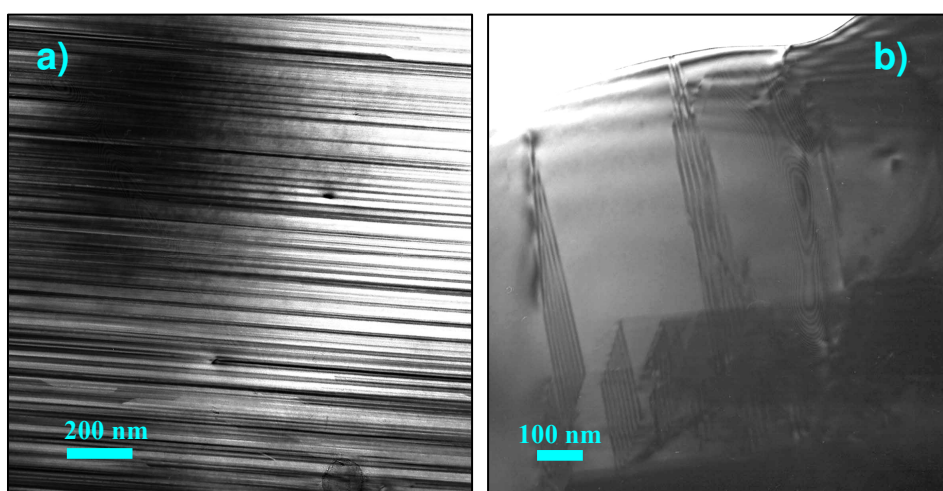


**Figura 4.28:** Diagramas de difracción de la muestra  $ZrCr_2_{1540\_3}$ : a) EZ  $[1\ -1\ 0]$ ; b) EZ  $[0\ -1\ 1]$ ; c) EZ  $[-2\ 1\ 3]$ .

La peculiaridad más importante en los patrones 4.28.a y 4.28.c es que presentan doble difracción. Este hecho confirma la existencia de micromaclado en la estructura. El micromaclado se analizará detalladamente en la sección de Discusión de este Capítulo 4.

### **Muestra Z36**

En esta aleación se estudiaron dos zonas con claras diferencias microestructurales. La Figura 4.29 muestra las imágenes BF representativas de ambas zonas.



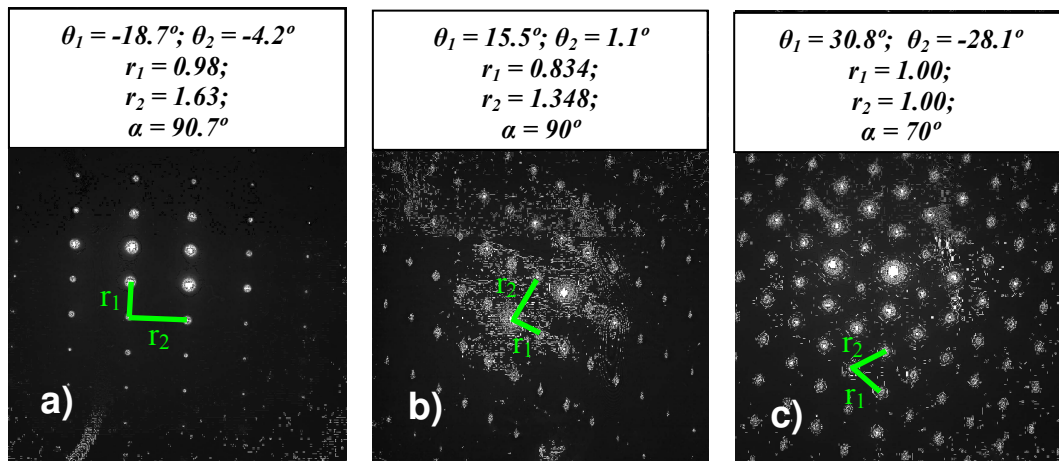
**Figura 4.29:** Imágenes BF correspondientes a la muestra Z36: a) Zona 1; b) Zona 2.

### **Zona 1**

La característica más destacable de esta zona fue el denso interlineado que exhibía. Aparentemente, este interlineado resulta similar al observado en la aleación  $ZrCr_2e3$  (Figura 4.18.a).

La Figura 4.30 muestra los tres SADP tomados para esta zona (los patrones 4.30.a y 4.30.c se obtuvieron con condiciones de microscopio de  $L=100\text{ cm}$  y  $K=2.841\text{ Å.cm}$ , y el patrón 4.30.b con  $L=80\text{ cm}$  y  $K=2.325\text{ Å.cm}$ ).

Tras analizar los diagramas 4.30.a y 4.30.b se llegó a la conclusión que ambos patrones correspondían a la fase hexagonal C14 según el eje de zona  $[4\ 7\ -11\ 9]$ . Al patrón 4.30.c le fue asignado el EZ  $[2\ 0\ -2\ 1]$ , también de la fase de Laves C14. Así pues, puede concluirse que la zona pertenece a un grano con fase de Laves hexagonal C14.

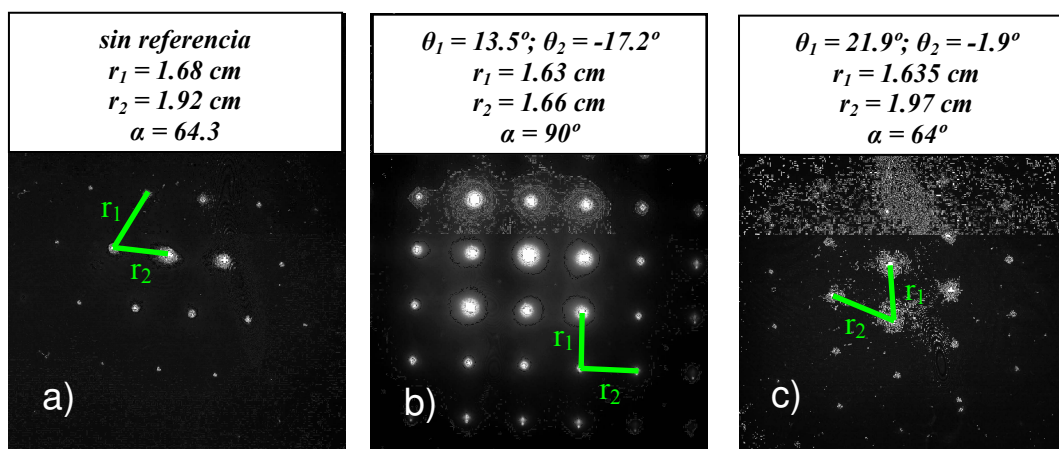


**Figura 4.30:** Diagramas de difracción de la Zona 1: a) y b) EZ [4 7 -11 9]; c) EZ [2 0 -2 1].

## Zona 2

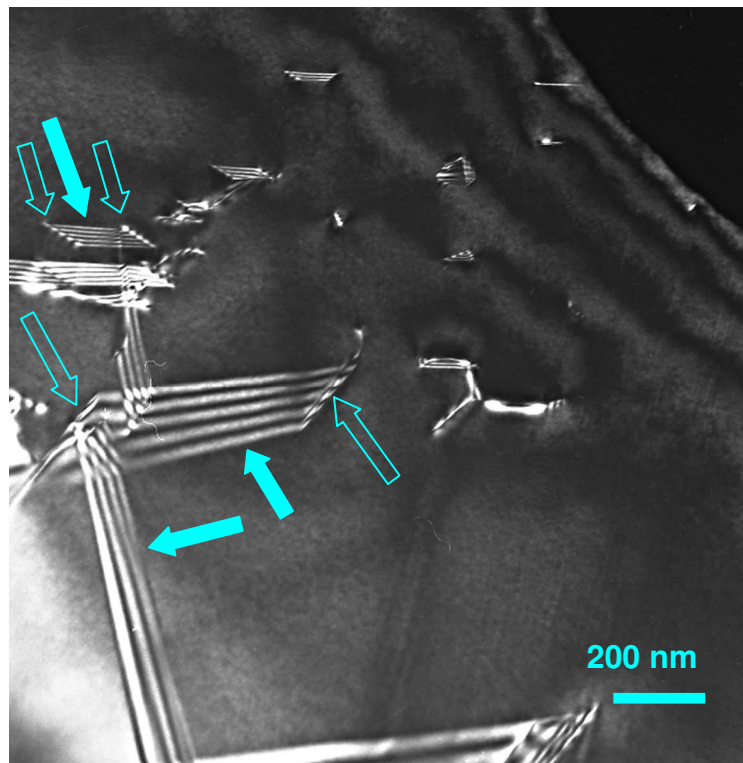
Aquí se observa un interlineado bidireccional que, por lo comentado anteriormente, podría estar asociado a defectos de apilamiento. En principio, el carácter bidireccional del interlineado indicaría que la zona pertenece a un grano con estructura C15. Con el fin de determinar exactamente el grupo cristalográfico, se tomaron tres SADP ( $L=100 \text{ cm}$  y  $K=2.841 \text{ Å.cm}$ ). La Figura 4.31 muestra estos diagramas de difracción con sus correspondientes radiovectores y referencias angulares.

Al primer SADP (4.31.a) se asignó un eje de zona [1 0 2] perteneciente a la fase cúbica de Laves C15; al segundo (Figura 4.31.b) se asoció un eje de zona [1 0 0], también perteneciente a la cúbica C15. Por último, el tercer SADP (4.31.c) resultó equivalente al primero, por lo que el eje de zona asociado fue el [1 0 2]. Con esto resultados se concluyó que la Zona 2 pertenece a un grano con estructura cúbica C15.



**Figura 4.31:** Diagramas de difracción de la Zona 2: a) EZ [1 0 2]; b) EZ [1 0 0]; c) EZ [1 0 2].

Sobre la Zona 2 también se realizó análisis de imagen DF. La Figura 4.32 muestra una fotografía tomada con esta técnica.



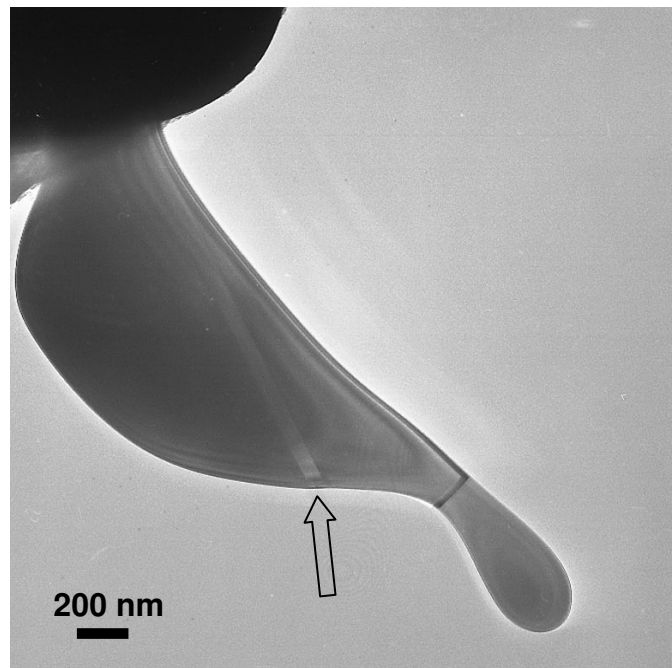
**Figura 4.32:** Imagen DF perteneciente a la Zona 2.

En esta última imagen se vuelven a observar múltiples bandas de interlineado, según diferentes direcciones, asociadas a faltas de apilamiento. También se observan, limitando a esas bandas (flechas huecas azules), las dislocaciones parciales que generan este tipo de defectos. La multidireccionalidad confirma de nuevo que el tipo de estructura analizada es la fase cúbica C15.

#### ***Muestra Z85***

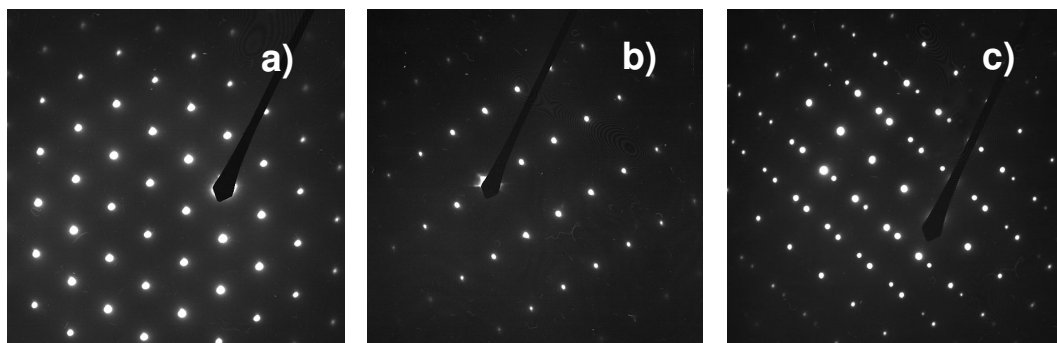
En esta aleación con composición nominal rica en Zr (85% at. Zr – 15% at. Cr) se analizó el grano de  $\text{ZrCr}_2$  representado en la Figura 4.33. En la imagen BF correspondiente a ese grano es destacable la presencia de una posible macla en el cristal (flecha negra hueca).





**Figura 4.33:** Imagen DF perteneciente a un grano de  $\text{ZrCr}_2$  de la aleación Z85.

Para estudiar la estructura cristalográfica del grano de  $\text{ZrCr}_2$  se tomaron tres SADP bajo condiciones del microscopio de  $L = 100 \text{ cm}$  y  $K = 2.841 \text{ \AA.cm}$  (Figura 4.34). El análisis de difracción se llevó a cabo mediante una simple comparación entre los patrones de la figura anterior y otros ya analizados a lo largo del capítulo. De esta forma, al SADP 4.34.a se le asignó un eje de zona de la familia  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ , al SADP 4.34.b se asoció un eje de zona de la familia  $\langle 2\ 1\ 1 \rangle$ , por último, al patrón 4.34.c, que mostraba doble difracción debida a micromaclado, se asignó un eje de zona de la familia  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ . Todos los patrones pertenecen a la fase cúbica C15.



**Figura 4.34:** Diagramas de difracción de un grano de  $\text{ZrCr}_2$  de la muestra Z85. a) EZ de la familia  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ ; b) EZ de la familia  $\langle 2\ 1\ 1 \rangle$ ; c) EZ de la familia  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ .

En conclusión, el grano de  $\text{ZrCr}_2$  analizado poseía fase de Laves C15.

#### 4.3.2.2 ANALISIS MICROESTRUCTURAL MEDIANTE LA LÍNEA DE PERFIL DE DIFRACCIÓN EN POLVO

Este apartado trata del análisis microestructural del compuesto intermetálico  $\text{ZrCr}_2$ . Para el análisis se tuvieron en cuenta diferentes métodos basados en la línea de perfil (LP). En el Anexo 4 se exponen los fundamentos teóricos de dichos métodos y las consideraciones a tener en cuenta a la hora de ser utilizados.

Para una correcta aplicación de los métodos de análisis microestructural mediante la línea de perfil es deseable que se cumplan ciertas condiciones<sup>14</sup>, una muy importante es que en los difractogramas no se produzcan solapamientos entre diferentes picos de Bragg, bien sea por proximidad de picos de una misma fase, o bien sea por proximidad o coincidencia (yuxtaposición) de picos de fases diferentes. Bajo estas premisas, en aquellas aleaciones, como es el caso del  $\text{ZrCr}_2$  aleado en condiciones estándar, en las que existan las tres fases de Laves, resultará complicado realizar un análisis riguroso de la microestructura mediante los citados métodos, y es por ello, por lo que en este estudio únicamente se han utilizado muestras recocidas en las que la única fase de Laves presente es la cúbica C15.

### Preparación del material

Para el análisis microestructural se eligieron tres grupos de muestras: ZC\_G1, ZC\_G2 y ZC\_G3. La Tabla 4.24 indica las muestras que pertenecen a cada uno de los grupos. En la Tabla 4.2 se indicaron las condiciones en las que fueron preparadas.

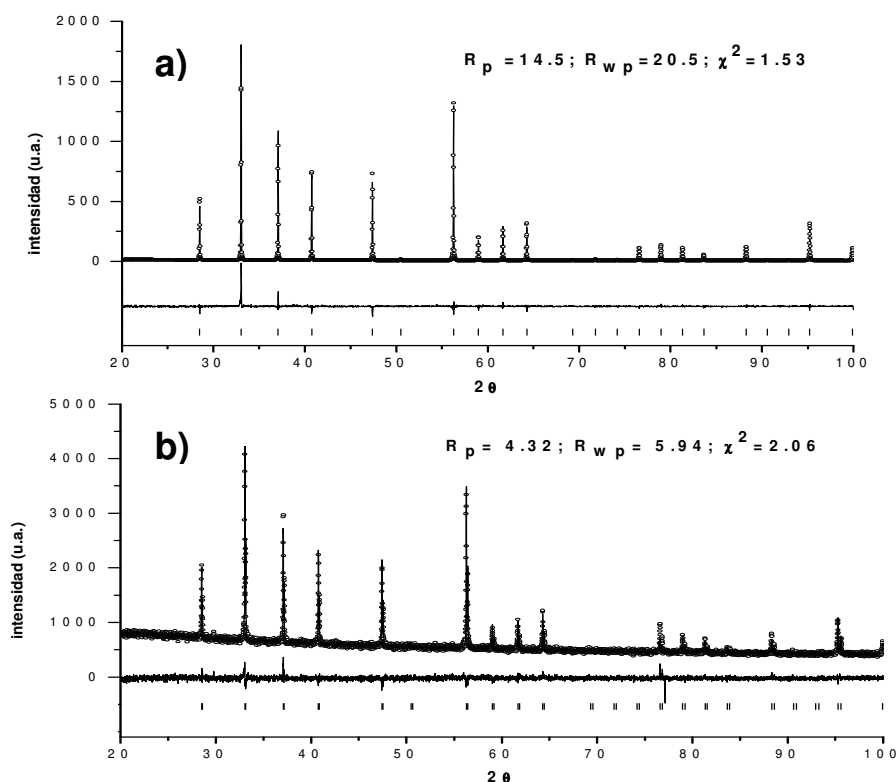
(14) Grupo 1 (ZC_G1)			
<i>muestra de partida</i>		<i>etiqueta</i>	<i>fase</i>
(16) $\text{ZrCr}_2$ _1540_3		ZC_G1_1	C15
		ZC_G1_2	C15
		ZC_G1_3	C15
		ZC_G1_4	C15
(26) Grupo 2 (ZC_G2)			
<i>muestr. de partida</i>	<i>recocido</i>	<i>etiqueta</i>	<i>fase</i>
(16) $\text{ZrCr}_2$ _1540_3	1026 K; 24 h	ZC_G2_1	C15
	1115 K; 24 h	ZC_G2_2	C15
	1194 K; 24 h	ZC_G2_3	C15
	1238 K; 24 h	ZC_G2_4	C15
	1362 K; 24 h	ZC_G2_5	C15
	1466 K; 24 h	ZC_G2_6	C15
Grupo 3 (ZC_G3)			
<i>muestr. de partida</i>	<i>molienda</i>	<i>etiqueta</i>	<i>fase</i>
(16) $\text{ZrCr}_2$ _1540_3	molienda de 10 min.	(29) ZC_G3_1	C15
	molienda de 30 min.	(30) ZC_G3_2	C15

**Tabla 4.24:** Aleaciones utilizadas en el análisis microestructural mediante la línea de perfil.

El primer grupo (ZC\_G1) está formado por cuatro aleaciones de  $\text{ZrCr}_2$  aleadas bajo condiciones estándar y sometidas a tratamiento de recocido a 1573 K durante 3 h; el segundo grupo está formado por las seis muestras descritas en la Tabla 4.9, el tercer y último grupo está formado por dos aleaciones del tipo  $\text{ZrCr}_2\text{-1540}_3$  que posteriormente fueron sometidas a molienda mecánica.

#### 4.3.2.2.1 APORTACIÓN INSTRUMENTAL A LA LÍNEA DE PERFIL

En el estudio microestructural mediante el análisis de la LP se utilizaron los difractómetros: PANALYTICAL X'pert PRO ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ) y SIEMENS D-5000 ( $\text{Cu K}\alpha_1, \text{K}\alpha_2$ ). Las curvas de resolución instrumental se obtuvieron analizando polvo policristalino de pirita<sup>w</sup> ( $\text{FeS}_2$ ) tamizado a 20  $\mu\text{m}$ . Las condiciones de análisis se establecieron bajo geometría BRAGG-BRENTANO, con paso angular  $2\theta = 0.02^\circ$ , y  $\Delta t = 20 \text{ s/paso}$ . La Figura 4.35 muestra los difractogramas utilizados en la determinación de la resolución instrumental de cada uno de los aparatos.



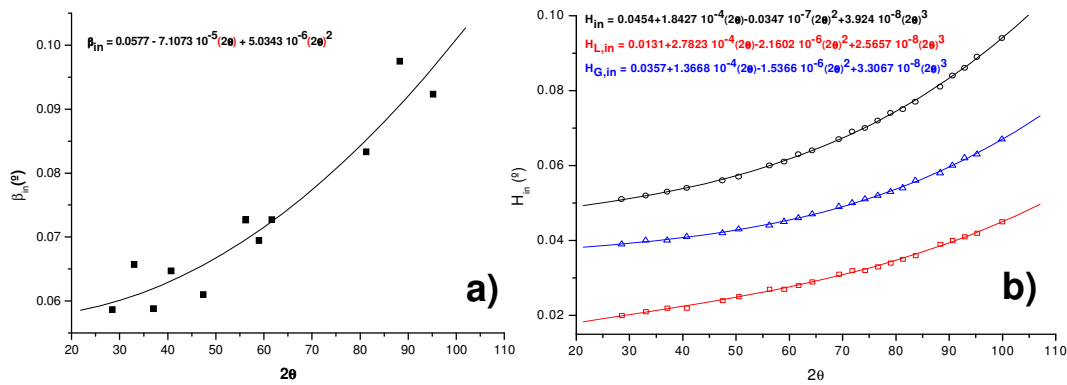
**Figura 4.35:** Patrones de  $\text{FeS}_2$  obtenidos con los difractómetros a) PANALYTICAL X'pert PRO; b) SIEMENS D-5000.

<sup>w</sup> La pirita posee estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*), con grupo cristalográfico  $P\bar{a}3$  y con parámetro de red 0.5419 nm. El tamaño de grano en el material utilizado era superior a 1500 nm.



Para cada uno de los difractómetros se elaboraron dos curvas de resolución instrumental: una, mediante la representación de las anchuras integrales de los picos de difracción más notables del espectro ( $\beta_{in}(2\theta)$ ); otra, mediante el parámetro de anchura a mitad de altura, considerando todos los picos del patrón ( $H_{in}(2\theta)$ ). Las intensidades integradas se obtuvieron con la ayuda del software FULLPROF mediante el uso de la función de perfil *Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt* (TCH-pV).

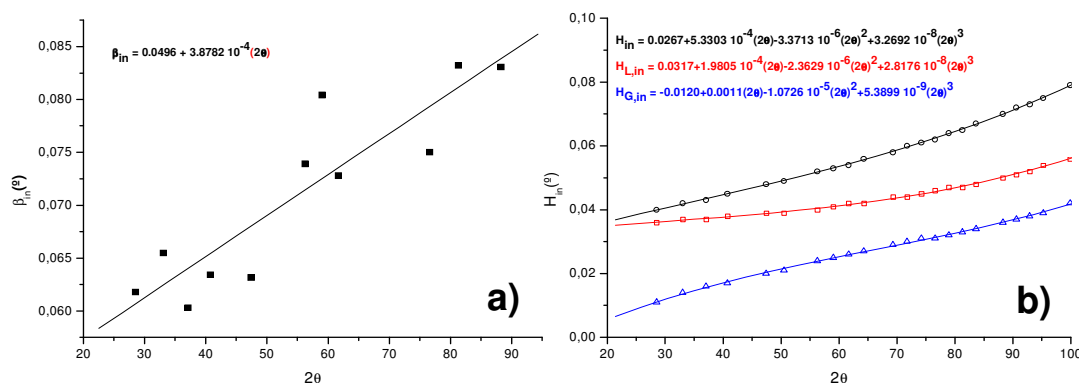
La Figura 4.36 muestra las representaciones  $\beta_{in}(2\theta)$  y  $H_{in}(2\theta)$  para el difractómetro PANALYTICAL X'pert PRO. Los datos de la Figura 4.36.a corresponden a los valores resultantes del cociente entre las intensidades integradas observadas,  $I_{obs}$ , para cada pico y su altura máxima,  $I_{máx}$ , previa sustracción de la línea de fondo; los datos se han ajustado mediante una función polinómica de segundo orden. En la Figura 4.36.b, se han representado la anchura total a mitad de altura del pico ( $H_{in}$ ), así como sus aportaciones lorenciana ( $H_{L,in}$ ) y gaussiana ( $H_{G,in}$ ). Los datos se ajustaron mediante una función polinómica de tercer orden.



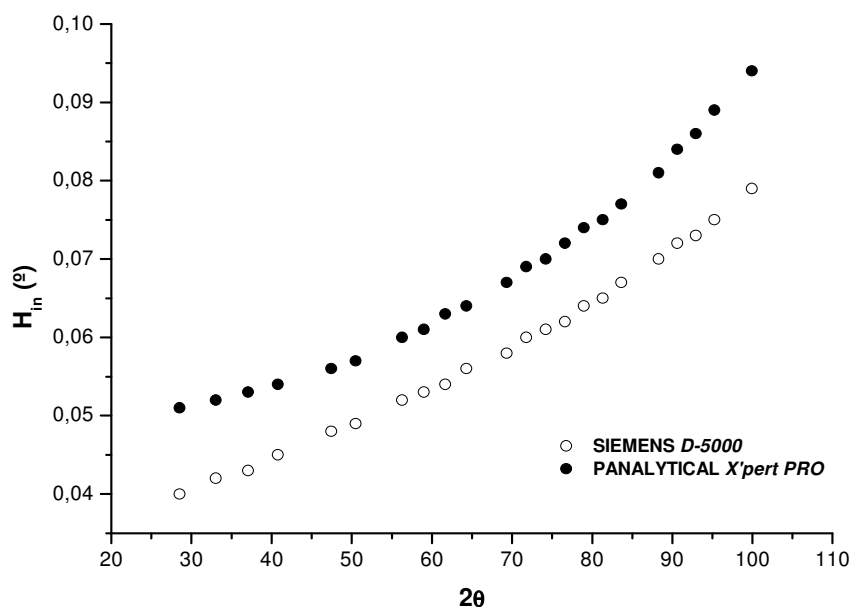
**Figura 4.36:** Representaciones de la anchura instrumental mediante  $\beta(2\theta)$  (a) y  $H(2\theta)$  (b), para el difractómetro PANALYTICAL X'pert PRO.

Procediendo del mismo modo, para el difractómetro SIEMENS D-5000 se obtuvieron los resultados representados en la Figura 4.37.

La comparación de anchuras instrumentales a mitad de altura ( $H_{in}$ ) entre ambos instrumentos (Figura 4.38), pone de manifiesto que el aparato SIEMENS D-5000 posee una anchura instrumental menor que el PANALYTICAL X'pert PRO. Esta diferencia se mantiene prácticamente constante para todo el rango del ángulo de difracción y se establece en torno a  $0.01^\circ$ . Las Figuras 4.36.a y 4.37.a indican también menores valores de anchuras integrales ( $\beta_{in}$ ) para el SIEMENS D-5000, si bien, en este caso los datos pueden inducir a un mayor error a la hora de cuantificar las diferencias.



**Figura 4.37:** Representaciones de la anchura instrumental mediante  $\beta(2\theta)$  (a) y  $H(2\theta)$  (b), para el difractómetro SIEMENS D-5000.

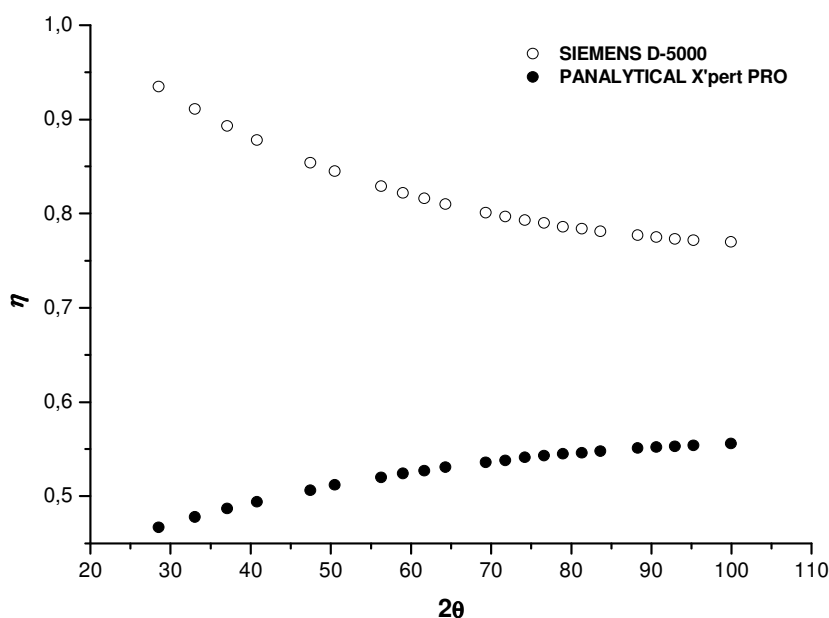


**Figura 4.38:** Representaciones de la anchura instrumental a mitad de altura,  $H_{in}(2\theta)$ , de los dos instrumentos utilizados.

Un parámetro muy importante en el análisis mediante la LP que resulta útil a la hora de elegir entre las diferentes aproximaciones que ofrece el método *Williamson-Hall* (W-H), es el parámetro de forma  $\eta$ , que indica el carácter gaussiano o lorenciano de los picos de un determinado perfil de difracción. La Figura 4.39 establece la relación  $\eta=f(2\theta)$  para los dos difractómetros.<sup>x</sup> En esta

<sup>x</sup> En la función  $p\text{-Voigt} = \eta\Omega_L + (1-\eta)\Omega_G$ , donde  $\Omega_L$  representa a una función de perfil lorenciana pura y  $\Omega_G$  a una gaussiana.  $\eta=1$  indica que el perfil se ajusta a una función lorenciana, mientras que  $\eta=0$  indica que el perfil se ajusta a una función gaussiana.

figura es destacable que el perfil correspondiente al instrumento SIEMENS D5000 posee un carácter prácticamente Lorenciano para todo el rango del ángulo de difracción; por el contrario, el instrumento PANALYTICAL X'pert PRO posee un perfil mixto lorenciano-gausiano para ese mismo rango.



**Figura 4.39:** Representaciones de  $\eta(2\theta)$ , para los dos instrumentos analizados.

#### 4.3.2.2.2 ANÁLISIS MEDIANTE EL MÉTODO DE WILLIAMSON-HALL

El método W-H se aplicó a las muestras pertenecientes al grupo ZC\_G1 utilizándose el difractómetro PANALYTICAL X'pert PRO.

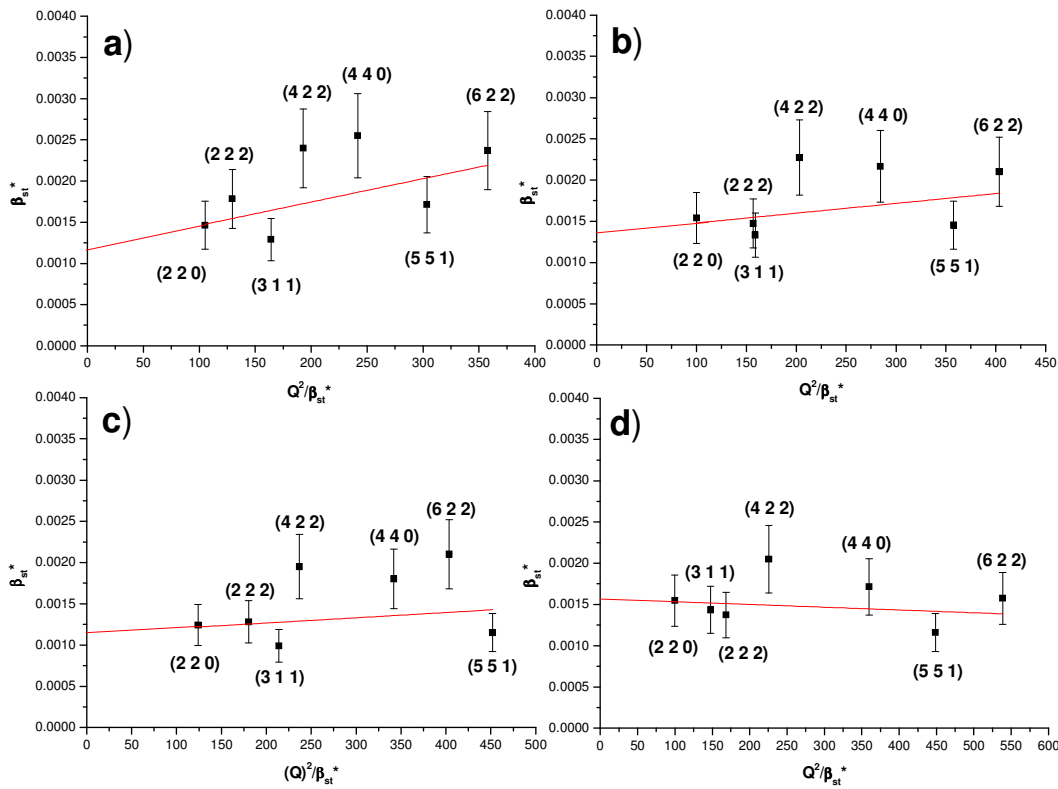
#### Muestras ZC\_G1

Este grupo está representado por cuatro muestras aleadas en condiciones estándar y sometidas a un posterior tratamiento de recocido de 1573 K durante 3 h (Tabla 4.24). Por lo tanto, sus difractogramas son equivalentes a los de la muestra  $ZrCr_2_{1540\_3}$  (Figura 4.4.a), en los que únicamente aparecen picos de Bragg asociados a la fase cúbica C15.

Como se ha indicado en la sección anterior, el instrumento PANALYTICAL X'pert PRO presenta una LP mixta lorenciana-gaussiana. Bajo esta consideración, aplicar las hipótesis lorenciana o gaussiana de forma separada a la hora de obtener la LP física o estructural sería incurrir, ya de principio, en un error. Según se expone en el Anexo 4, la hipótesis parabólica

será la más adecuada para el análisis microestructural mediante la LP en este grupo de muestras.

La Figura 4.40 muestra las representaciones  $\beta_{st}^*$  versus  $Q^2/\beta_{st}^*$  para cada una de las aleaciones de este grupo ZC\_G1, habiendo tenido en cuenta los siete picos mas significativos de la línea de perfil. Las anchuras integrales estructurales de la línea de perfil se calcularon mediante la ecuación A4.11 del Anexo 4, correspondiente a la aproximación parabólica.



**Figura 4.40:** Representación W-H (hipótesis parabólica) para las muestras del Grupo I: a) ZC\_G1\_1; b) ZC\_G1\_2; c) ZC\_G1\_3; d) ZC\_G1\_4.

Los datos de las gráficas de la Figura 4.40 se ajustaron mediante el método de mínimos cuadrados (líneas de color rojo). Los valores que sufren mayor desviación respecto al ajuste corresponden a los picos peor definidos en los difractogramas (altos ángulos de difracción). Aplicando la ecuación A4.12 del Anexo 4 a las cuatro rectas de la figura anterior se obtuvieron los valores de tamaño de los dominios y deformación indicados en la Tabla 4.25.

muestra	$D_v (\Delta D_v) \text{ (nm)}$	promedio $D_v$	$e (\Delta e) \text{ (%)}$	prom. $e$
ZC_G1_1	85 (30)	77 (11)	0.08 (3)	0.04 (4)
ZC_G1_2	74 (17)		0.05 (3)	
ZC_G1_3	88 (28)		0.04 (4)	
ZC_G1_4	64 (9)		~ 0	

**Tabla 4.25:** Valores de los parámetros microestructurales pertenecientes a las muestras de grupo ZC\_G1 al aplicar la hipótesis parabólica del método de W-H.

Según esta última tabla, existe una moderada desviación en los tamaños de los dominios (14%), frente al valor promedio de (77 nm), sin embargo los errores en las medidas son significativamente mayores (los datos de error se han obtenido exclusivamente del error derivado en la medida de las anchuras integrales). Respecto a los valores de deformación, únicamente indicar que son bajos (0.04%) y presentan una gran desviación (100%). El error en las medidas de deformación es notablemente mayor que el de las medidas de tamaño, y se debe principalmente a las imprecisiones derivadas de la obtención de las anchuras integrales recíprocas en la LP estructural en cada una de las muestras (ver errores asociados a las medidas de  $\beta_{st}^*$  en la Figura 4.40).

Una singularidad de la gráfica 4.40.d es que la pendiente de la recta de ajuste resulta negativa. Este resultado es inaceptable bajo un punto de vista físico ya que dicha pendiente representa una medida cuadrática de las deformaciones máximas; sin embargo, puede resultar asumible si se considera que su valor es muy bajo y que el error asociado a cada valor de  $\beta_{st}^*$  de los picos de la LP es significativo. Este es el motivo por el cual, en la Tabla 4.25, se ha considerado como deformación un valor en torno a cero.

Un último resultado de las gráficas de la Figura 4.40 es que los datos (aun considerando las barras de error) no se ajustan de forma fidedigna a una línea recta, especialmente en las muestras ZC\_G1\_1, ZC\_G1\_2 y ZC\_G1\_3, lo que anisotropías respecto al tamaño y la deformación.

#### 4.3.2.2.3 ANÁLISIS MEDIANTE LA FUNCIÓN THOMPSON-COX-HASTINGS PSEUDO-VOIGT

Este método de análisis se aplicó a las muestras de los grupos ZC\_G1, ZC\_G2 y ZC\_G3 (Tabla 4.24). Los difractogramas de las muestras se obtuvieron con los difractómetros PANALYTICAL X'pert PRO (grupos ZC\_G1 y ZC\_G3) y SIEMENS D-5000 (grupo ZC\_G2).

## Muestras ZC\_G1

Considerando los valores experimentales de los parámetros de anchura,  $U$  e  $Y$ , correspondientes a los ajustes de cada una de las muestras, y aplicando las ecuaciones A4.17 y A4.18 del Anexo 4, se obtuvieron los valores microestructurales de la Tabla 4.26.

muestra	param. red (nm)	anchuras	$D_v$ ( $\Delta D_v$ ) (nm)	prom. $D_v$	$e$ ( $\Delta e$ ) (%)	prom. $e$
ZC_G1_1	0.7206 (1)	$U = 0.025$ (4) $Y = 0.081$ (4)	84 (12)	91 (16)	0.069 (8)	0.061 (7)
ZC_G1_2	0.7206 (1)	$U = 0.021$ (3) $Y = 0.089$ (3)	75 (9)		0.063 (8)	
ZC_G1_3	0.7206 (1)	$U = 0.016$ (2) $Y = 0.064$ (2)	113 (19)		0.054 (7)	
ZC_G1_4	0.7203 (1)	$U = 0.017$ (3) $Y = 0.075$ (3)	92 (13)		0.057 (8)	

**Tabla 4.26:** Parámetro de red y parámetros microestructurales obtenidos tras el análisis de deconvolución mediante la función TCH-pV en las muestras ZC\_G1.

Los valores de la Tabla 4.26 indican que, si se tiene en cuenta el valor de la desviación, el promedio de los tamaños de grano mediante este método de deconvolución (TCH-pV) es comparable al obtenido con la hipótesis parabólica del método W-H. Por otro lado, atendiendo a los valores microestructurales de cada una de las muestras se observa menor error asociado a las medidas con este método que con el de W-H.

## Muestras ZC\_G2

Las muestras de este grupo se analizaron con el objetivo de conocer cómo afecta a su microestructura los diferentes tratamientos de recocido aplicados de forma aditiva. La utilización de la función TCH-pV para la deconvolución de los perfiles se hace aconsejable cuando se utiliza el difractómetro SIEMENS D-5000 ya que dicho difractómetro utiliza el doblete  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ .<sup>y</sup>

Los parámetros de ajuste de los difractogramas de estas seis muestras se indicaron en la Tabla 4.9. Con los parámetros de anchura,  $U$  e  $Y$ , se obtuvieron los valores de tamaño y deformación de la Tabla 4.27.

---

<sup>y</sup> El software FULLPROF entrega los valores de anchura a mitad del máximo de altura ( $H$ ), de forma separada para cada una de las aportaciones del doblete.

Muestra	param. red (nm)	anchuras	$D_v (\Delta D_v)$ (nm)	$e (\Delta e)$ (%)
ZC_G2_1	a = 0.72070 (6)	U = 0.026 (7) Y = 0.107 (6)	78 (8)	0.074 (9)
ZC_G2_2	a = 0.72060 (6)	U = 0.022 (6) Y = 0.094 (6)	95 (13)	0.068 (9)
ZC_G2_3	a = 0.72064 (5)	U = 0.013 (4) Y = 0.090 (6)	102 (13)	0.052 (8)
ZC_G2_4	a = 0.72068 (5)	U = 0.013 (4) Y = 0.092 (6)	99 (13)	0.053 (8)
ZC_G2_5	a = 0.72083 (6)	U = 0.017 (6) Y = 0.097 (7)	91 (12)	0.060 (9)
ZC_G2_6	a = 0.72094 (5)	U = 0.011 (4) Y = 0.082 (5)	119 (17)	0.047 (8)

**Tabla 4.27:** Parámetros de anchura y parámetros microestructurales obtenidos tras el análisis de deconvolución mediante la función TCH-pV en las muestras del grupo ZC\_G2.

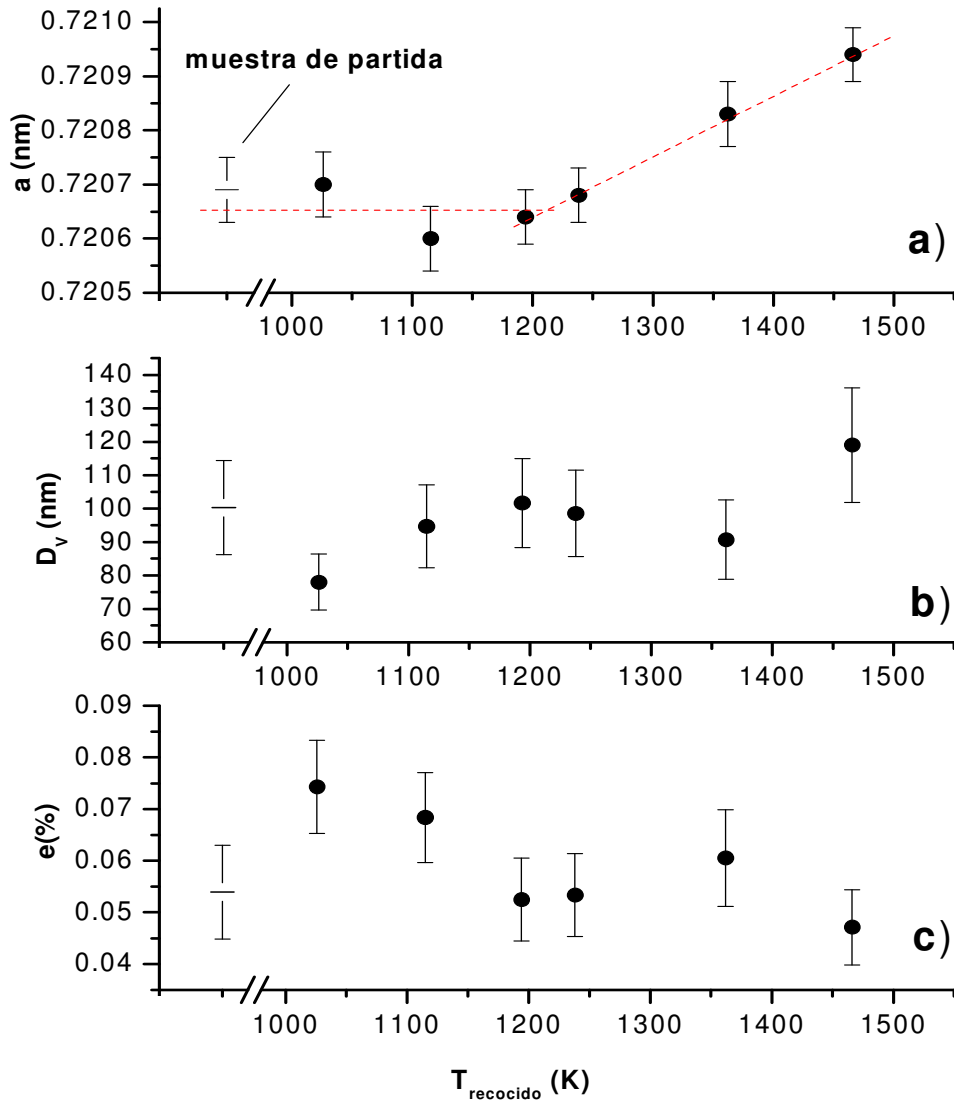
La Figura 4.41 muestra las representaciones gráficas de la evolución del parámetro de red y parámetros microestructurales respecto a la temperatura del tratamiento de recocido de las muestras de la tabla anterior. La gráfica de la Figura 4.41.a sugiere que los tratamientos de recocido a temperaturas superiores a 1200 K afectan al parámetro de red incrementándolo linealmente. Por el contrario, según lo indicado en las gráficas 4.41.b y 4.41.c, y teniendo en cuenta los valores de la muestra de partida, no puede asegurarse que los tratamientos de recocido afecten al tamaño de los dominios o a la deformación.

Admitiendo que no existe dependencia entre la microestructura y la temperatura del recocido, se puede establecer un valor promedio del tamaño de los dominios y deformación para este grupo de muestras:

$$\overline{D_v} = 97 (14) \text{ nm}$$

$$\overline{e} = 0.06 (1) \%$$

Donde el valor entre paréntesis representa la desviación estándar de las medidas. Estos valores promedio y de desviación son similares a los obtenidos tras aplicar este mismo método de análisis a las muestras del grupo ZC\_G1.



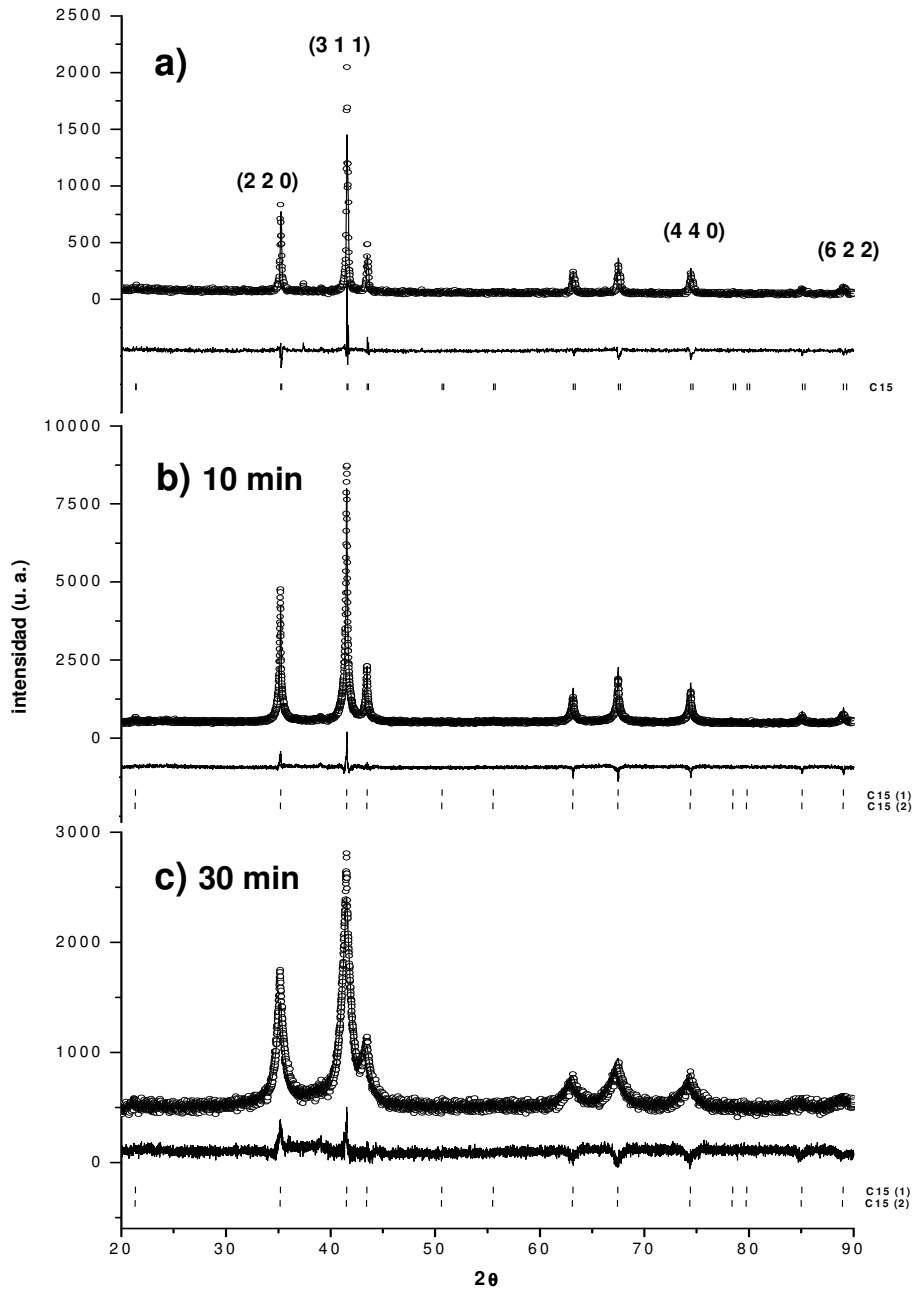
**Figura 4.41:** Representación del parámetro de red y parámetros microestructurales de las muestras del grupo ZC\_G2. Las marcas con una raya horizontal indican los valores correspondientes a la muestra de partida.

### Muestras ZC\_G3

Este grupo lo forman las dos aleaciones molidas ZC\_G3\_1 y ZC\_G3\_2 de la Tabla 4.24. La Figura 4.42 muestra los difractogramas de las muestras molidas y de partida. Un ajuste óptimo de los perfiles de las muestras molidas obligó a considerar la hipótesis de una distribución no uniforme de tamaños en el material (debido a factores intrínsecos al proceso de molienda: tiempos, tamaño de bolas, velocidad de rotación del molino, etc.). Por lo tanto, en el ajuste se



tuvieron en cuenta dos fases C15 con diferentes parámetros de anchura para cada uno de los difractogramas.



**Figura 4.42:** Perfiles de difracción correspondientes a las muestras: a) tipo *ZrCr<sub>2</sub>\_1540\_3*; b) *ZC\_G3\_1* y c) *ZC\_G3\_2*. Las etiquetas C15(1) y C15(2) de las barras verticales de la figura indican que en los ajuste se ha considerado que en el material existen dos tipos de tamaños de grano para la misma fase. En la gráfica a) de esta misma figura se han indicado las reflexiones de Bragg que, posteriormente, serán tenidas en cuenta en el análisis microestructural mediante el método de Warren-Averbach.

La Tabla 4.28 indica los resultados correspondientes al análisis cuantitativo mediante el método Rietveld de las tres aleaciones. Siguiendo las mismas notaciones que en los difractogramas de la Figura 4.42, las etiquetas C15(1) y C15(2) representan a una misma fase en la que se han considerado dos promedios diferentes de tamaños de grano. De la tabla se extrae que en la muestra molida durante 10 minutos existen dos tipos de materiales para la misma fase: uno de ellos, en una baja proporción (~30%) y en el que su microestructura apenas ha sufrido los efectos de la molienda, mostrando un tamaño medio de grano de 84 nm; y el otro, en mayor proporción (~70%), y en el que sí son perceptibles dichos efectos, con un tamaño medio de grano significativamente menor de 12 nm. Por los valores de abundancia de fases indicados en la tabla, la aleación ZC\_G3\_2, sometida a mayor tiempo de molienda, mostraba una distribución de tamaños esencialmente monomodal, con valor medio de 6 nm. Este último resultado indica que el tiempo de molienda está directamente relacionado con el tamaño de grano. Otro dato importante de la tabla es el alto valor de deformación de los dominios para las fases C15 (2) de las dos muestras. Dicho valor resulta tres veces superior al promedio de muestras del mismo tipo que la de partida (Tabla 4.26). Con todo, es necesario tener en cuenta que el haber utilizado dos fases con distintos promedios de tamaño de grano en el análisis, no supone más que una aproximación a haber utilizado una auténtica distribución de tamaños.

Muestra	fase	par. red (nm)	peso (%)	anchuras	$D_V(\Delta D_V)$ nm e ( $\Delta e$ ) %	$R_B$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
ZrCr <sub>2</sub> _1540_3 (de partida)	C15	a = 0.7205 (1)	100 (2)	U = 0.00249 Y = 0.1	66 (9) 0.000 (8)	10.5	15.1	12.2	1.75
ZC_G3_1	C15(1)	a = 0.7204 (1)	29 (1)	U = 0.00249 Y = 0.08114	84 (12) 0.000 (8)	10.7	6.02	4.68	2.15
	C15(2)	a = 0.7207(1)	71 (1)	U = 0.2 Y = 0.5	12 (2) 0.20 (2)	7.20			
ZC_G3_2	C15(1)	a = 0.7206 (1)	4 (1)	U = 0.00249 Y = 0.2	30 (4) 0.000 (8)	12.1	5.67	4.45	1.85
	C15(2)	a = 0.7210 (1)	96 (1)	U = 0.3 Y = 0.95	6 (1) 0.25 (3)	5.10			

**Tabla 4.28:** Parámetros microestructurales obtenidos tras el análisis de deconvolución mediante la función TCH- pV de las muestras: ZrCr<sub>2</sub>\_1540-3, ZC\_G3\_1 y ZC\_G3\_2.

#### 4.3.2.2.4 ANÁLISIS DE FOURIER. MÉTODO DE WARREN-AVERBACH

Al no disponer de ZrCr<sub>2</sub> con muy alta cristalinidad, a la hora de obtener el perfil instrumental,  $I_m(Q)$ , necesario para este tipo de análisis (corrección de Stokes), se consideraron aquellos picos pertenecientes al difractograma de una muestra policristalina de piritita (Figura 4.35.a) situados en posiciones (2 $\theta$ ) lo más cercanas posibles a las de los picos de ZrCr<sub>2</sub> sobre los que se aplicó este método.

Este modo de corrección instrumental, en el que se toma un material distinto al que se desea analizar, ya ha sido utilizado por otros autores cuando aplicaban el método de W-A en el análisis microestructural de aleaciones metálicas, obteniendo con él resultados fiables.<sup>15</sup>

Las dos aleaciones analizadas con el método de *Warren-Averbach* (W-A) fueron la ZC\_G1\_4 y la ZC\_G3\_1. Antes de realizar el análisis es necesario tener en cuenta las siguientes consideraciones:

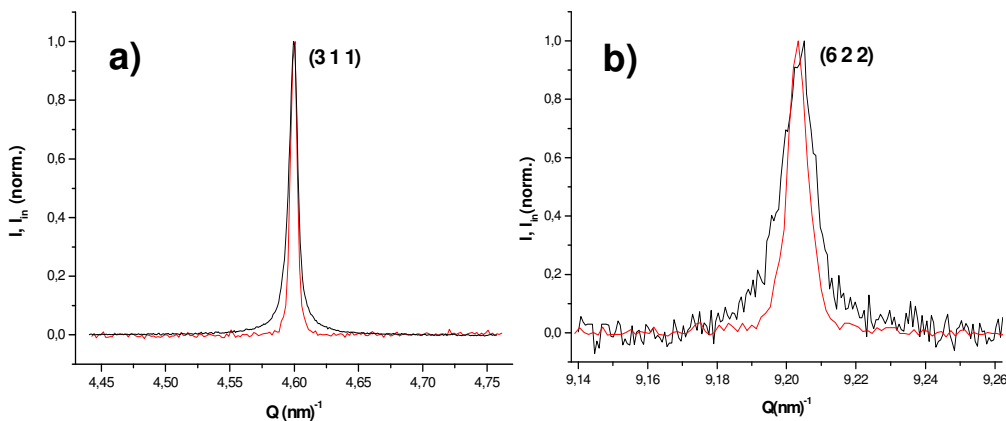
- La aleación ZC\_G1\_4 es representativa de todo el grupo de muestras sin moler ZC\_G1.
- La existencia de ruido y solapamiento de picos en las líneas de perfil de las muestras molidas (grupo ZC\_G3) limitó el análisis de W-A a la muestra ZC\_G3\_1 (Figura 4.42).

### Muestra ZC\_G1\_4

Los resultados que se indican en este apartado corresponden a la dirección cristalográfica [3 1 1].

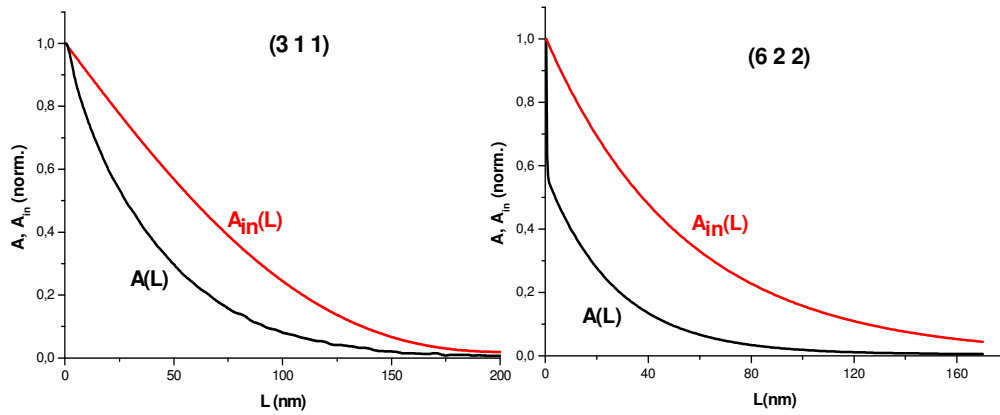
Las reflexiones de Bragg elegidas para el análisis fueron la (3 1 1), con referencia angular  $2\theta=41.5^\circ$ ; y la (6 2 2) con referencia  $2\theta=90.4^\circ$ . Para el truncado de las colas de ambos picos se establecieron unos márgenes de  $40^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$  ( $k=\Delta(2\theta)/FWHM=\pm 38$ ) para el primero, y  $89.5^\circ \leq 2\theta \leq 90.11^\circ$  ( $k=\pm 11$ ) para el segundo.

La Figura 4.43 muestra los perfiles normalizados a la unidad  $I(Q)$  y  $I_{in}(Q)$  de las dos reflexiones anteriores.



**Figura 4.43:** Perfiles normalizados a la unidad  $I(Q)$  (línea de color negro) e  $I_{in}(Q)$  (línea de color rojo) con sustracción de las líneas de fondo, de las reflexiones: a) (3 1 1) y b) (6 2 2).

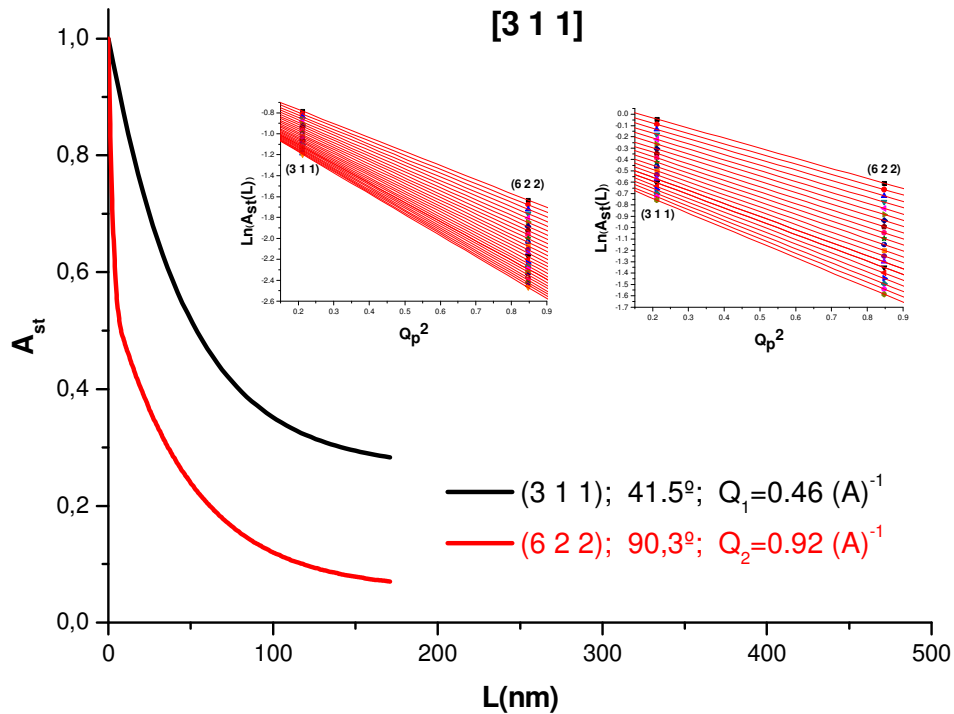
La descomposición mediante los coeficientes de Fourier de las dos reflexiones de Bragg se representan en la Figura 4.44.



**Figura 4.44:** Descomposición de los perfiles experimental e instrumental mediante los coeficientes de Fourier  $A(L)$  para las reflexiones (3 1 1) y (6 2 2)..

Para un análisis más fiable, los coeficientes  $A_{in}$  del perfil instrumental se ajustaron mediante funciones exponenciales y polinómicas.

La Figura 4.45 muestra los coeficientes de Fourier  $A_{st}$  (Ecuación A4.19) del perfil estructural de los dos picos de Bragg analizados.



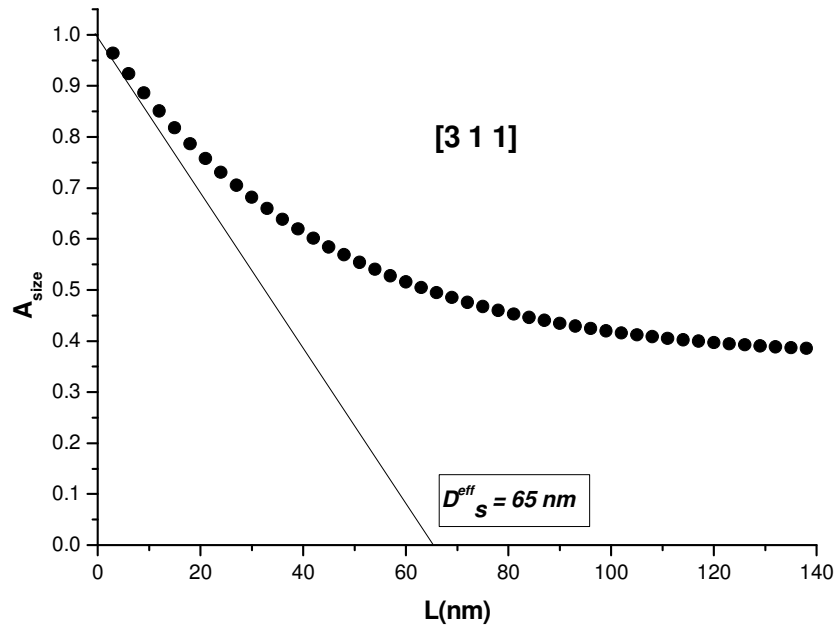
**Figura 4.47:** Dependencia de los coeficientes de Fourier  $A_{st}$  con  $L$  para los picos de Bragg (3 1 1) y (6 2 2). Las gráficas insertadas corresponden a las representaciones W-A.

Las dos gráficas insertadas en la Figura 4.47 corresponden a las representaciones de Warren-Averbach<sup>z</sup> de cada una de las reflexiones.

#### *Tamaño de los dominios de coherencia*

Como se indicó en el Anexo 4, con el valor de los cortes en la ordenada de cada una de las representaciones de W-A se puede determinar la función  $A_{size}(L)$ , y de la pendiente en el origen de esta función se obtiene directamente el valor del tamaño efectivo ponderado en superficie  $D_s^{eff}$ . La Figura 4.46 muestra la representación de los coeficientes  $A_{size}(L)$ . En esta última figura, para calcular la pendiente en el origen se aplicó la Ecuación A4.22, previo ajuste de la curva a una función exponencial de primer orden. Con todo ello, se obtuvo finalmente un valor para el tamaño:

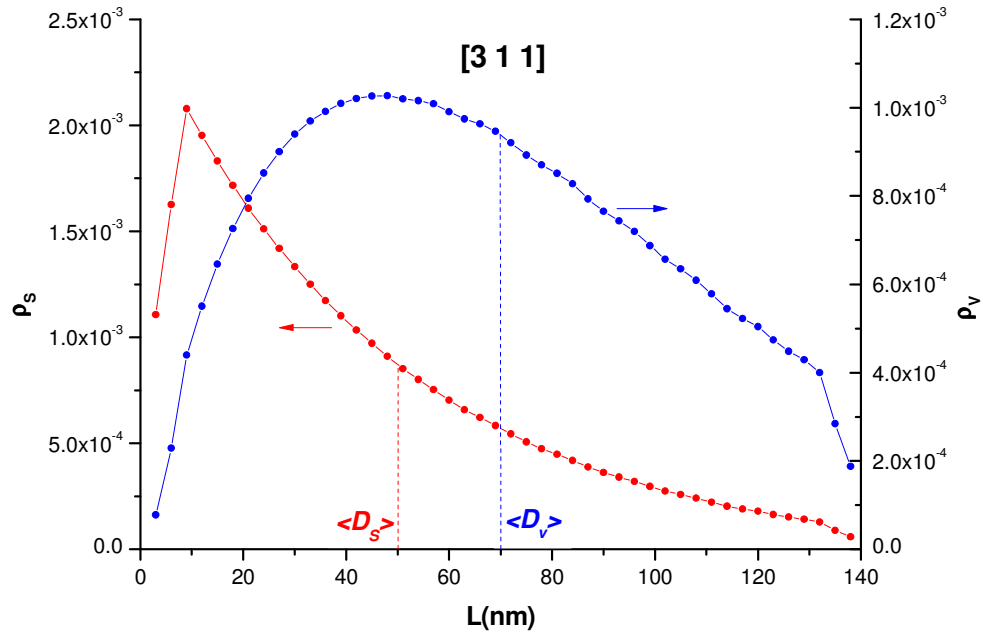
$$D_s^{eff} = 65 \text{ nm}.$$



**Figura 4.46:** Representación de los coeficientes de Fourier  $A_{size}$  en función de las longitudes columnares  $L$  según la dirección cristalográfica  $[3\ 1\ 1]$  y determinación geométrica del tamaño efectivo  $D_s^{eff}$ .

El tamaño efectivo ponderado en superficie de los dominios también puede obtenerse a partir de la distribución superficial  $\rho_s(L)$ . La Figura 4.47 representa las distribuciones superficial y volumétrica de tamaños columnares  $\rho_s(L)$  y  $\rho_v(L)$ , obtenidas de las ecuaciones A4.24 y A4.26.

<sup>z</sup> Las representaciones o *plots* de Warren-Averbach relacionan las variables  $(\ln A_{st})$  versus  $(Q_p)^2$ . (Anexo 4, Ec. A4.21).



**Figura 4.47:** Distribuciones  $\rho_s(L)$  y  $\rho_v(L)$  según la dirección [3 1 1].

Aplicando la Ecuación A4.25 se obtuvo un tamaño promedio de:

$$\langle D_s \rangle \approx 50 \text{ nm}$$

Partiendo de la distribución volumétrica de tamaños  $\rho_v(L)$  se puede estimar un valor promedio de los tamaños ponderado en volumen,  $\langle D_v \rangle$ , equivalente al obtenido al aplicar el método de W-H (o el método TCH-pV). Por lo tanto, aplicando la Ecuación A4.27:

$$\langle D_v \rangle \approx 70 \text{ nm}$$

resultado similar al entregado por el método W-H para valores promedios (Tabla 4.25).

La función  $\rho_v(L)$  es también adecuada para saber si los dominios cristalinos poseen o no distribuciones bimodales<sup>16</sup>. Por la forma de la función  $\rho_v(L)$  de la Figura 4.49, para la dirección analizada, no se aprecia que exista distribución bimodal de tamaño alguna. Sin embargo, una comparación de la forma y anchuras de las dos funciones, superficial y volumétrica, indica que los dominios de coherencia con menores tamaños aportarán más a  $\langle D_s \rangle$  y los dominios de mayor tamaño a  $\langle D_v \rangle$ , existiendo una diferencia significativa entre ambos valores. Ya se indicó en el Anexo 4 que la diferencia entre  $D_s^{eff}$  y  $D_v$  (y

por extensión  $\langle D_s \rangle$  y  $\langle D_v \rangle$ ) depende fundamentalmente de la forma de los cristales, manteniendo siempre entre ellos la relación<sup>17</sup>:

$$\frac{D_v}{D_s^{eff}} = r \geq 1$$

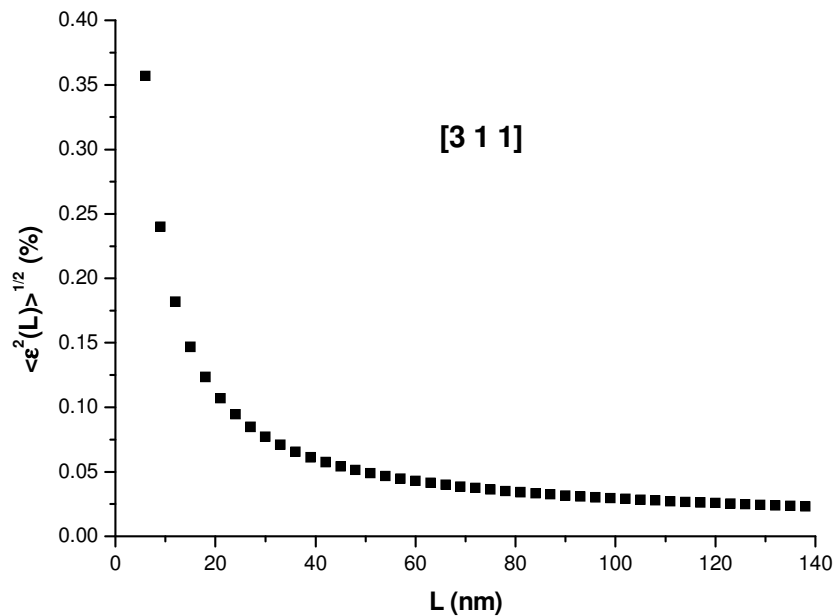
relación que se cumple en nuestros resultados.

#### *Deformación de los dominios de coherencia*

Con el valor de la pendiente de cada una de las representaciones de W-A se obtuvo la distribución de deformaciones  $\langle \varepsilon^2(L) \rangle^{1/2}$ . La Figura 4.48 muestra dicha distribución y en ella se observa un fuerte decrecimiento según aumenta el tamaño de los dominios, lo que significa que el promedio de la deformación en cristales de menor tamaño es significativamente mayor que el de los de mayor tamaño: dominios con tamaños menores de 40 nm presentarían fuerte deformación y dominios mayores baja deformación.

Según lo indicado en el Anexo 4, para obtener un valor característico de la deformación que represente a la muestra, suele tomarse  $\langle \varepsilon^2(L=\langle D_v \rangle/2) \rangle^{1/2}$ , resultando directamente de la gráfica de la Figura 4.48:

$$\langle \varepsilon^2(L=\langle D_v \rangle/2) \rangle^{1/2} = 0.066\%$$



**Figura 4.48:** Distribución  $\langle \varepsilon(L)^2 \rangle^{1/2}$  según la dirección [3 1 1].

Para esta misma muestra (ZC\_G1\_4) también se analizó la microestructura según la dirección cristalográfica [1 1 0], para lo que se tomaron las reflexiones de Bragg (2 2 0) y (4 4 0), en las posiciones angulares 35.2° y 74.4°, respectivamente. Para el truncado de colas se tomaron unos márgenes equivalentes a los de los planos correspondientes a la dirección [3 1 1].

El análisis mediante W-A siguió las mismas pautas que las expuestas anteriormente, obteniéndose como parámetros estructurales más relevantes:

$$D_{S^{eff}} = 39 \text{ nm.}$$

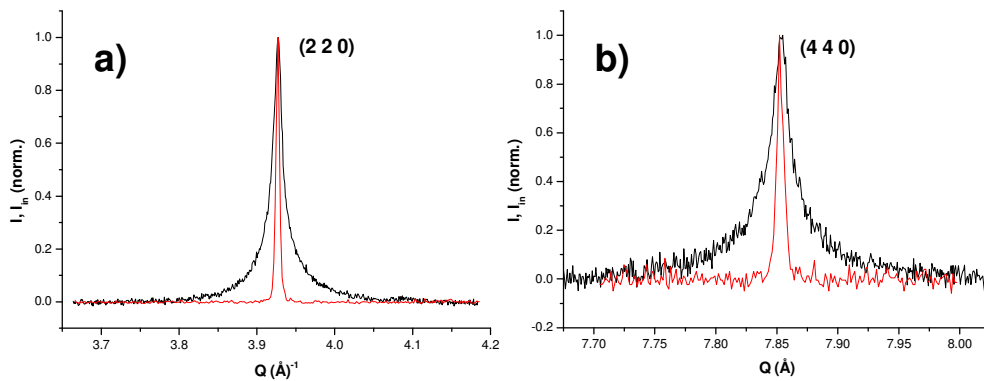
y

$$\langle \varepsilon^2 (L = \langle D_V \rangle / 2) \rangle^{1/2} = 0.1\%$$

### Muestra ZC\_G3\_1

Las reflexiones de Bragg analizadas en esta muestra fueron la (2 2 0) con referencia angular  $2\theta = 35.21^\circ$ , y la (4 4 0) con  $2\theta = 74.44^\circ$ . Para el truncado de las colas de ambos picos se establecieron unos márgenes de  $32.8^\circ \leq 2\theta \leq 37.6^\circ$  ( $k = \Delta(2\theta)/FWHM = \pm 32$ ) para la primera, y  $72.5^\circ \leq 2\theta \leq 76.5^\circ$  ( $k = \pm 17$ ) para la segunda.

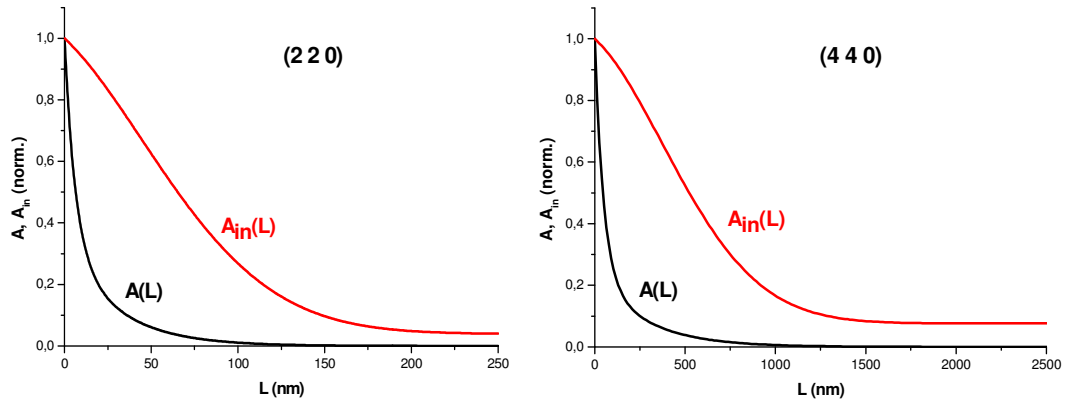
La Figura 4.49 muestra los perfiles normalizados a la unidad  $I(Q)$  y  $I_{in}(Q)$  de cada una de las reflexiones. Las anchuras de las colas de los picos representados en esta figura muestran los efectos que la molienda mecánica produce en la microestructura del material, generando unas líneas de perfil con un carácter marcadamente lorenciano (comparar con los perfiles  $I(Q)$  de la Figura 4.43 pertenecientes a la aleación sin moler).



**Figura 4.49:** Perfiles normalizados a la unidad  $I(Q)$  (línea de color negro) y  $I_{in}(Q)$  (línea de color rojo) con sustracción de las líneas de fondo, de las reflexiones: a) (2 2 0) y b) (4 4 0).

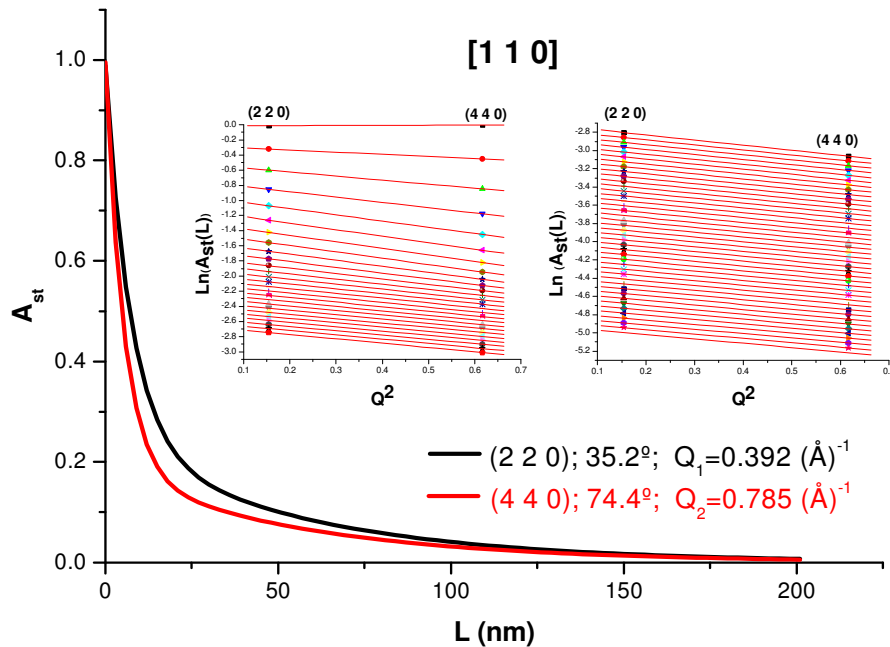


La Figura 4.50 muestra la descomposición de ambos perfiles mediante los coeficientes de Fourier.



**Figura 4.50:** Descomposición de los perfiles experimental e instrumental mediante los coeficientes de Fourier  $A(L)$  y  $A_{in}(L)$  para las reflexiones (2 2 0) y (4 4 0).

La Figura 4.51 muestra la dependencia de coeficientes  $A_{st}$  respecto a  $L$  de los perfiles de las dos reflexiones analizadas y las representaciones de Warren-Averbach correspondientes.

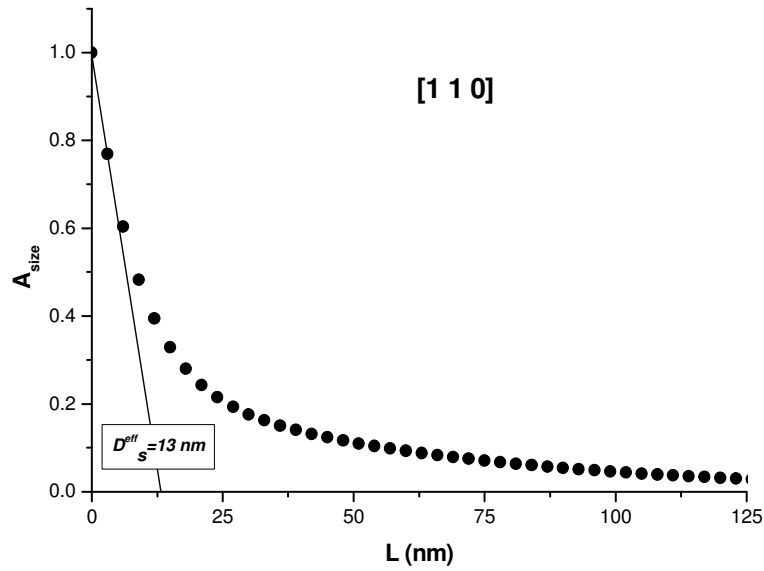


**Figura 4.51:** Dependencia de los coeficientes de Fourier  $A_{st}$  con respecto a  $L$  para las reflexiones (2 2 0) y (4 4 0). La gráficas insertadas en la figura corresponden a las representaciones W-A.

### Tamaño de los dominios de coherencia

Al igual que en la muestra anterior, de las representaciones W-A se obtuvo la función de coeficientes  $A_{size}(L)$  de la Figura 4.52, y tomando la pendiente en su origen, resultó un tamaño efectivo para los dominios cristalinos de:

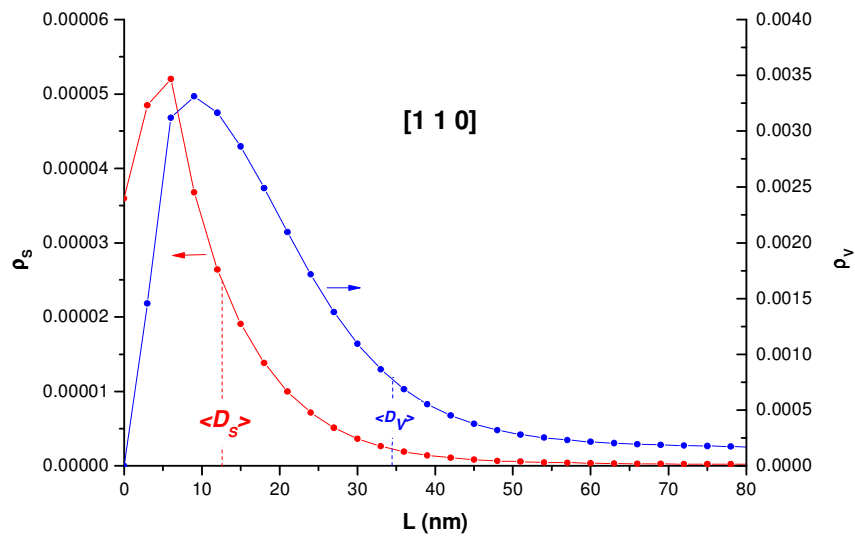
$$D_s^{eff} = 13 \text{ nm}$$



**Figura 4.52:** Dependencia de los coeficientes de Fourier  $A_{size}$  en función de  $L$  según la dirección cristalográfica  $[1\ 1\ 0]$ . Determinación del tamaño de los dominios.

Este tamaño efectivo es significativamente menor que el obtenido con el mismo método para la muestra ZC\_G1\_4 (sin molienda mecánica).

La Figura 4.53 representa las distribuciones superficial y volumétrica de tamaños,  $\rho_s(L)$  y  $\rho_v(L)$ , para la dirección considerada.



**Figura 4.53:** Distribuciones  $\rho_s(L)$  y  $\rho_v(L)$  según la dirección  $[1\ 1\ 0]$ .

Con las citadas distribuciones, y aplicando las ecuaciones A2.25 y A2.27, se pudieron obtener  $\langle D_s \rangle$  y  $\langle D_v \rangle$ :

$$\langle D_s \rangle = 12.6 \text{ nm}$$

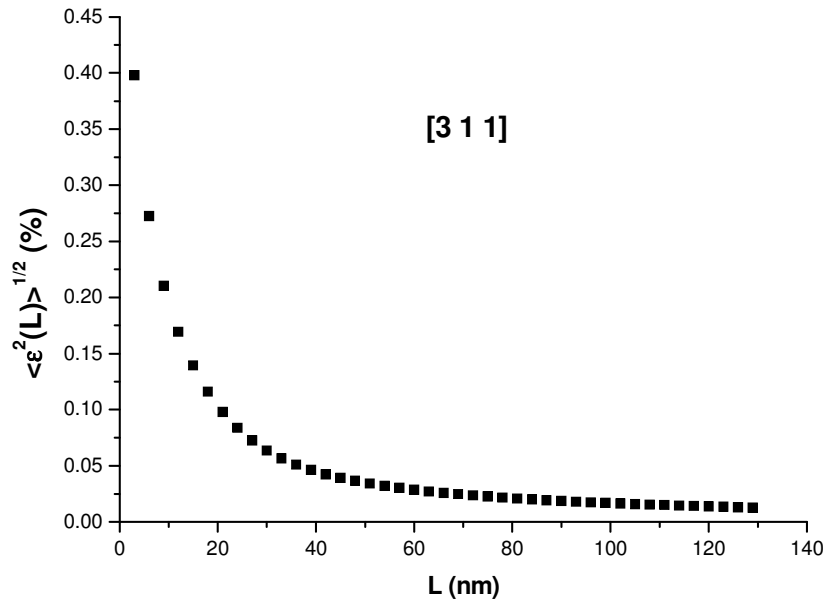
y

$$\langle D_v \rangle = 34.8 \text{ nm}$$

En la Figura 4.53 se observa que, al igual que en la muestra anterior, los dominios más pequeños contribuyen más al valor  $\langle D_s \rangle$  y los dominios mayores contribuyen más a  $\langle D_v \rangle$ , por lo que existirán diferencias entre ambos valores.

### *Deformación de los dominios de coherencia*

La Figura 4.54 muestra la distribución de deformaciones  $\langle \varepsilon^2(L) \rangle^{1/2}$ . De esta misma figura se extrae que para dominios con tamaños inferiores a 20 nm, la deformación resulta notablemente mayor que para dominios con tamaños mayores.



**Figura 4.54:** Distribución  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  en función de las longitudes L según la dirección [1 1 0].

Para esta aleación, el valor característico de la deformación para la muestra resultó:

$$\langle \varepsilon^2(L=\langle D_v \rangle/2) \rangle^{1/2} = 0.12\%$$

superior al que se obtuvo en la muestra sin moler.

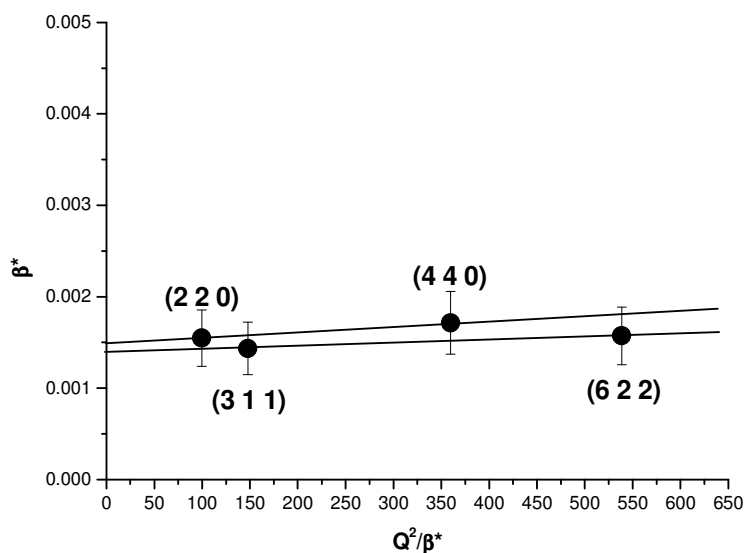
La Tabla 4.29 indica a modo de resumen los resultados microestructurales obtenidos tras aplicar el método de W-A a las dos muestras ZC\_G1\_4 y ZC\_G3\_1.

muestra	dir. cristal.	picos Bragg	$D_s^{\text{eff}}$ (nm)	$\langle D_s \rangle$ (nm)	$\langle D_v \rangle$ (nm)	$\langle \varepsilon^2 (\langle D_v \rangle / 2) \rangle^{1/2}$ (%)
ZC_G1_4	[3 1 1]	(3 1 1) y (6 2 2)	65 (7)	50 (5)	70 (7)	0.066 (3)
	[1 1 0]	(2 2 0) y (4 4 0)	39 (4)	-	-	0.100 (3)
ZC_G3_1	[1 1 0]	(2 2 0) y (4 4 0)	13 (2)	13 (2)	35 (4)	0.120 (3)

**Tabla 4.29:** Parámetros microestructurales obtenidos tras el análisis de W-A de las muestras: ZC\_G1\_4 y ZC\_G3\_1. Para los valores de error indicados entre paréntesis se han considerado la sugerencias de Penney y colab.<sup>18</sup> y de Ghosh y colab.<sup>15</sup> según la cual el error en las medidas de tamaño puede llegar a oscilar entre  $\pm 10\%D$ , y en las medidas de deformación entre  $\pm 0.003\%$ .

Con fines de comparación de resultados según las direcciones cristalográficas analizadas, se aplicó también a la muestra ZC\_G1\_4 una variante del método de W-H considerando la aproximación parabólica. Esta variante se aplica cuando se desea conocer la microestructura para una determinada dirección cristalográfica y, por ello es necesario tener, al menos, información sobre dos órdenes de reflexión para una misma dirección.<sup>19,20,aa</sup>

La Figura 4.55 muestra la aplicación del método W-H ( $\beta^*$  versus  $Q^2/\beta^*$ ) para las dos direcciones analizadas.



**Figura 4.55:** Representación W-H ( $\beta^*$  versus  $Q^2/\beta^*$ ) para las direcciones [1 1 0] y [3 1 1] de la muestra ZC\_G1\_4.

<sup>aa</sup> Como se indica en el Anexo 4, tomando planos paralelos con diferente orden (nh, nk, nl), para una determinada dirección [h k l], se obtendría un valor promediado del tamaño y máxima deformación de los dominios para esa dirección ( $(D_v, e)_{[h, k, l]}$ ).

Según los valores del corte con la ordenada y de la pendiente de las rectas, se han obtenido los tamaños y deformaciones indicados en la Tabla 4.30.

muestra: ZC_G1_4		
dirección cristalográfica	$D_v (\Delta D_v)$ (nm)	$e (\Delta e)$ (%)
[1 1 0]	67 (28)	0.04 (8)
[3 1 1]	74 (26)	0.03 (6)

**Tabla 4.26:** Valores de los parámetros microestructurales pertenecientes a la muestra ZC\_G1\_4 según las direcciones [1 1 0] y [3 1 1] tras aplicar la hipótesis parabólica de la variante del método de W-H.

## 4.4 DISCUSIÓN

El objetivo principal de este apartado va encaminado a esclarecer, en la medida de lo posible, ciertas dudas relativas a la microestructura y al polimorfismo que, a día de hoy, siguen existiendo en el compuesto  $ZrCr_2$ , y por extensión, en compuestos intermetálicos  $AB_2$ . Así mismo, y debido a la importancia que a los procesos de síntesis se ha dado en este trabajo, también se ha querido evaluar cómo afectan dichos procesos al parámetro de red de las variedades polimórficas de Laves que coexisten en las muestras. Por ello, este apartado de Discusión se ha dividido en cuatro secciones: la primera de ellas, de menor extensión, tratará exclusivamente sobre el parámetro de red de las fases de Laves que aparecen en las muestras tras el proceso de síntesis y tratamientos posteriores a que fueron sometidas; la segunda está orientada a discutir los resultados correspondientes a la microestructura de las aleaciones (tamaño y deformación de los dominios cristalinos de las fases de Laves), así como la fiabilidad de los métodos utilizados en obtenerlos; en la tercera sección se analizarán y discutirán los tipos de defectos que se dan en los cristales de  $ZrCr_2$ ; en la cuarta y última sección se discutirán las transformaciones polimórficas que se producen en este compuesto intermetálico intentando establecer relaciones entre la microestructura (principalmente, los defectos) y dichas transformaciones.

### 4.4.1 INFLUENCIA DEL PROCESO DE SÍNTESIS Y TRATAMIENTOS EN EL PARÁMETRO DE RED DEL COMPUESTO INTERMETÁLICO $ZrCr_2$

El parámetro de red da una primera información estructural de las fases de Laves tras los procesos de síntesis en muestras de  $ZrCr_2$ . En ciertos casos, la determinación del parámetro de red mediante XRD en este tipo de estructuras puede presentar ciertas dificultades. Efectivamente, cuando en una muestra

existe más de una variedad polimórfica de Laves, los picos de difracción de dichas variedades se yuxtaponen, lo que influirá en la precisión a la hora de determinar sus parámetros de red. Este es el caso de aquellas muestras de  $\text{ZrCr}_2$  aleadas en el horno de arco, en las que, como ya ha sido probado, a temperatura ambiente coexisten las tres fases de Laves C14, C36 y C15 (Figura 4.1).

Tomando como referencia las muestras aleadas en condiciones estándar, se ha obtenido como promedio del parámetro de red de las fases de Laves los valores de la Tabla 4.27.

tipo de muestras	fases	parám. red (nm) promedio/desv.
estándar	C14	$a=0.5110$ (1); $c=0.8284$ (3)
	C36	$a=0.5105$ (3); $c=1.6607$ (3)
	C15	$a=0.7212$ (2)

**Tabla 4.27:** Parámetro de red promedio y desviación de las fases de Laves en muestras aleadas bajo condiciones estándar. En el promedio se tuvieron en cuenta las muestras *estándar*, *ZrCr<sub>2</sub>\_e1* y *ZrCr<sub>2</sub>\_e2*.

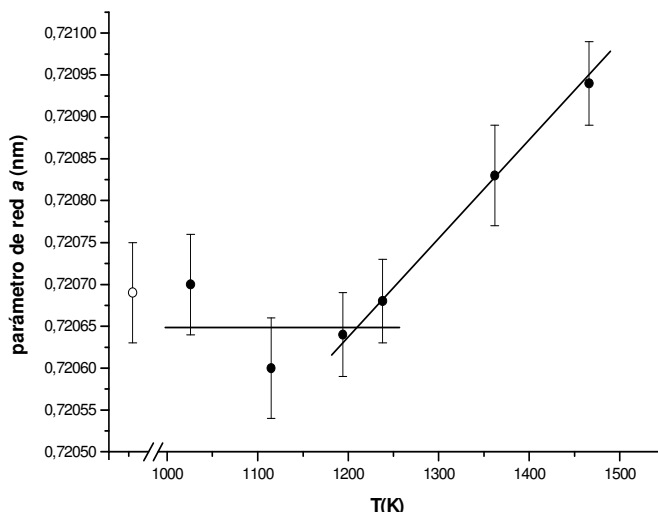
Los valores de la tabla anterior resultan ligeramente superiores a los indicados en la literatura<sup>21,22,23</sup> ( $a=0.7205$  nm, para la fase cúbica C15;  $a=b=0.5102$  nm;  $c=0.8273$  nm, para la hexagonal C14; y,  $a=b=0.5100$  nm;  $c=1.6610$  nm, para la dihexagonal C36), especialmente los correspondientes a la fase cúbica C15. Este hecho se debe principalmente a la imprecisión generada por el método Rietveld al ajustar fases minoritarias en las muestras en las que coexisten las diferentes fases de Laves (el factor de Bragg para la fase C15 resulta excesivamente alto en muestras estándar). Los valores que ofrece la literatura para la fase C15 se han obtenido de muestras sometidas a tratamientos de homogenización donde sólo existe fase cúbica.

Atendiendo al análisis según las zonas de una muestra *estándar* (Tabla 4.5), los parámetros de red de las fases de Laves son comparables a los valores promedio resultantes tras analizar las muestras completas (Tabla 4.27), con la única excepción del parámetro  $c$  de la fase C36 que resulta ligeramente menor. Por lo ya comentado en el Capítulo 3, donde se analizó la influencia de la composición sobre el parámetro de red, este resultado es coherente con el hecho de no haber encontrado diferencias composicionales en las distintas zonas de las muestras (Tabla 4.4).

La muestra recocida a 1540 K durante 3 h (Tabla 4.8), con fase única C15 posee un parámetro de red ( $a \approx 0.7206$  nm) menor que el que presenta esta misma fase en muestras estándar, pero coincidente con el publicado en las tablas cristalográficas (muestras homogenizadas). El parámetro de red  $c$  de las fases hexagonales C14 y C36 en las muestras recocidas a 1170 K durante 20 h y 168 h varía respecto al de las muestras estándar, aunque hay que señalar que los

factores de Rietveld del ajuste para esas muestras no son óptimos. Con todo, no se puede establecer una relación entre los tratamientos de recocido y un aumento o disminución generalizados de los parámetros de red de las diferentes fases, por lo que ha de suponerse de nuevo que el error en las medidas sigue situándose por encima de las desviaciones indicadas para dichos parámetros. Sin embargo, si es constatable que el parámetro de red de la fase cúbica C15 siempre resulta menor en muestras con fase cúbica única (muestras recocidas) que en muestras en las que quedan retenidas fases hexagonales (muestras sin recocer).

En la muestra recocida de tipo  $ZrCr_2_{1540\_3}$  que fue sometida posteriormente a seis tratamientos recocido aditivos (Tabla 4.9) se observaron cambios del parámetro de red. El gráfico de la Figura 4.56 indica la evolución del parámetro de red de la fase C15 en función de la temperatura del tratamiento.



**Figura 4.56:** Evolución del parámetro de red en función de la temperatura en las muestras sometidas a tratamientos de recocido aditivos (círculos rellenos) de 24 h. El círculo hueco representa el parámetro de red de la muestra inicial de partida ( $ZrCr_2_{1540\_3}$ ).

Según se observa en el gráfico anterior los recocidos con temperatura inferior a ~1100 K y de 24 h, no modifican el parámetro de red de la estructura C15 de la muestra de partida. Sin embargo, tratamientos a temperaturas superiores provocan un aumento lineal de dicho parámetro. Este hecho puede estar relacionado con la pérdida de Cr en las muestras como consecuencia de la acumulación de los tratamientos de recocido a altas temperaturas y prolongados tiempos (el ennegrecimiento de las paredes de la ampolla debido a la pérdida de Cr se hizo muy evidente a partir de 1200 K). Un efecto directo de la pérdida de Cr en las muestras es el cambio en la estequiometría del compuesto intermetálico, derivando su composición hacia el lado rico en Zr

dentro de su rango de solubilidad. Este resultado está en acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 3, donde, suponiendo un modelo de vacantes para la variación de estequiometría (Figura 3.48), a partir del 33.3% at. Zr el parámetro de red de la fase C15 supera el valor de 0.7207 nm.

Las muestras aleadas bajo atmósfera parcial de H<sub>2</sub> tampoco sufrieron cambios significativos en sus parámetros de red (Tabla 4.13) respecto a los de una muestra *estándar*. Únicamente es destacable el aumento del parámetro *a* de la fase C15 en la muestra ZC\_65\_H100 ( $a \approx 0.7215$  nm). Sin embargo, el que esta fase sea minoritaria en el material (~2%) obliga a tomar con prudencia ese resultado.

La adición de Mm al material base de la aleación no afectó a los parámetros de red de las fases de Laves de la matriz de las muestras (Tabla 4.16). El hecho de no haber observado Ce y La en la matriz de las muestras refuerza este último resultado.

La aleación de muestras con composición nominal rica en Zr, ligeramente superior a la estequiométrica (36% at. Zr), influyó notablemente en los parámetros de red de las fases de Laves presentes en el material. En las Tablas 4.19 y 4.20, todas ellas referidas a aleaciones de tipo Z36, se observa un aumento generalizado de los parámetros de red de las fases de Laves, especialmente, y es muy significativo en la fase C15 (~0.2%). En este caso, el análisis de composición de la matriz mediante EDX (Tabla 3.9 del Capítulo 3) ofreció un valor de 34.2 (8)% at. Zr y 65.8 (8)% at. Cr, valor superior al estequiométrico, lo que explica el incremento del parámetro de dicha fase. Efectivamente, tomando de nuevo la gráfica de la Figura 3.48 (Capítulo 3) podemos observar que, para el valor de composición anterior y error asociado, a la matriz de la muestra (fase C15) le correspondería un parámetro de red en torno a 0.7220, valor muy próximo al indicado en las Tablas 4.19 y 4.20.

Por lo indicado en la Tabla 4.22, ni las moliendas de 10 y 30 minutos, ni el subsiguiente tratamiento de recocido a 1173 K y 3 h, modifican de forma significativa los parámetros de red respecto a los de las muestras aleadas en condiciones estándar. Sin embargo, hay que tener en cuenta, que el ajuste de los difractogramas de las muestras recocidas, y muy especialmente el de la ZrCr<sub>2</sub>\_e1\_10m\_3h y ZrCr<sub>2</sub>\_e2\_30m\_3h, puede inducir a errores significativos como consecuencia del aumento de las anchuras de los picos debido a la molienda y la presencia de óxidos en las muestras (algunos picos de las fases de Laves coinciden con los de los óxidos).

Tampoco se observan cambios relativos a los parámetros de red de las fases de Laves en las muestras recocidas aleadas previamente bajo atmósfera parcial de H<sub>2</sub> (Tabla 4.23). Únicamente es destacable el bajo valor del parámetro



de la fase C15 de la muestra ZC\_65\_H100\_20.<sup>bb</sup> De nuevo, hay que tener en cuenta a la hora de interpretar este resultado la baja abundancia de fase C15 en esa muestra (~2%).

Por último, y a modo de conclusión, es conveniente indicar que los diferentes métodos de síntesis utilizados y subsiguientes tratamientos de molienda y recocido no afectan a los parámetros de red de las fases de Laves en las muestras analizadas. Sólo cuando se trata de tratamientos a elevadas temperaturas y prolongados tiempos (muestras del grupo ZC\_G2 de la Tabla 2) o aleaciones con composición diferente a la estequiométrica, concretamente, aleaciones de tipo Z36, en las que existe un exceso de Zr en su matriz, se aprecia un aumento generalizado en los parámetros de red de dichas fases.

#### 4.4.2 COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

El análisis microestructural mediante la línea de perfil exige de un trabajo experimental meticuloso, de lo contrario se incurriría en graves errores. A los errores intrínsecos en la obtención de los datos experimentales mediante el difractómetro (dispersiones debidas al instrumento, ruido de fondo, etc.) hay que añadir los generados tras la obtención de la línea de perfil estructural a partir de los datos experimentales e instrumentales, los que proceden de la estadística de las medidas (por ejemplo, representaciones de W-H), además de los asociados a la forma de los picos (de modo muy notable cuando existen asimetrías y bajos valores de la anchura integral<sup>cc</sup> -  $\beta$  del orden de  $\beta_{in}$  -). Así mismo, cuando se utiliza un modelado mediante una función analítica, también se cometen imprecisiones debido a la reducción de los datos necesaria para su obtención. Todos estos errores están perfectamente cuantificados y pueden encontrarse en muchas de las referencias hasta ahora citadas. Con la única intención de ofrecer algunos valores, puede asegurarse que sólo los errores procedentes del cálculo de las anchuras integrales a la hora de aplicar la ecuación de Scherrer (Ecuación A4.4) pueden llegar al 15%, y esto sin contar las desviaciones en la estimación del valor de  $K$ .

Cabe, entonces, hacerse la siguiente pregunta: ¿qué valor podemos otorgar a los resultados relativos a los parámetros microestructurales obtenidos en la sección anterior?.

---

<sup>bb</sup> Ver Tabla 4.13.

<sup>cc</sup> Una propiedad general de los métodos utilizados es que la precisión de los resultados decrece según la anchura del perfil instrumental se hace comparable a la del perfil experimental. Esto equivale al paradójico comentario: *“la precisión en las medidas de tamaño de los dominios disminuye a medida que el tamaño de dichos dominios aumenta”*.

Por lo comentado anteriormente, y en base a que la mayoría de las muestras poseen una alta cristalinidad (las anchuras experimentales son del orden de las anchuras instrumentales), se debe admitir un cierto grado de cualitatividad en algunos de los resultados presentados.

Otro hecho a tener en cuenta a la hora de analizar los resultados, ya comentado en el Anexo 4, es que los métodos basados en las anchuras integrales y los basados en la descomposición de la línea de perfil mediante coeficientes de Fourier, proporcionan parámetros de tamaño y deformación conceptualmente diferentes, resultando dichos métodos, en muchos aspectos, complementarios.<sup>15, 24, 25, 26, 27</sup>

Bajo estas premisas, la práctica totalidad de los autores consideran que el método W-H, cuya aproximación más utilizada es la parabólica, es el más cómodo y sencillo de aplicar, si bien, sus resultados conllevan una significativa imprecisión e inestabilidad; que el método de deconvolución mediante la función TCH-pV también es sencillo, y su mayor virtud radica en que analiza todos los picos del difractograma, por lo que los valores promedio que de él se obtienen resultan bastante fiables; por último, que el método de W-A es más complicado de aplicar, sin embargo, la no presunción de una función matemática para el perfil de difracción, el que ofrezca conjuntamente distribuciones superficial y volumétrica de tamaños, y también una distribución de valores cuadráticos medios para la deformación, hacen que resulte el más idóneo a la hora de realizar un riguroso análisis microestructural.

La Tabla 4.57 muestra a modo de resumen los resultados correspondientes al análisis microestructural realizado en este trabajo. Interpretar los valores de la tabla exige las siguientes consideraciones previas: (1) cuando las etiquetas se refieran a un grupo, los valores indicados en la tabla representan un promedio del conjunto de muestras del grupo, por lo que, los parámetros de tamaño y deformación vendrán dados por su valor promedio y desviación; (2) como se indicó en la Sección 4.3.2.2.3, las tensiones y deformaciones en las muestras del grupo ZC\_G2 pueden considerarse independientes de las temperaturas de los tratamientos acumulativos de recocido a que fueron sometidas, por lo que para este grupo, también se ha podido establecer un promedio; (3) la muestra señalada en la tabla con (\*\*) corresponde al material de partida de las muestras molidas; (4) debido a se obtuvieron distribuciones bimodales de tamaño al aplicar el método de deconvolución mediante la función TCH-pV a las muestras del grupo ZC\_G3 (ZC\_G3\_1 y ZC\_G3\_2), en la Tabla 4.31 se han indicado los parámetros microestructurales para cada uno de los modos. Dichos modos se distinguen en la tabla por el valor de su abundancia en la muestra (no se identifican mediante etiqueta).

Muestr.	método		$D_V$ (nm)	$D_S^{eff}$	$\langle D_S \rangle$	$\langle D_V \rangle$	$e(\%)$	$\langle \epsilon^2(\langle D_V \rangle / 2) \rangle^{1/2}$
ZC_G1 (grupo)	W-H		77 (11)				0.04 (4)	
	TCH-pV		91 (16)				0.061 (7)	
ZC_G2 (grupo)	TCH-pV		97 (14)				0.06 (1)	
ZC_G1_4	W-H	[1 1 0]	67 (28)				0.04 (8)	
		[3 1 1]	74 (26)				0.03 (6)	
	W-A	[1 1 0]		39 (4)				0.100 (3)
		[3 1 1]		65 (7)	50 (5)	70 (7)		0.066 (3)
ZrCr <sub>2</sub> _1540_3**	TCH-pV		66 (9)				0.000 (8)	
ZC_G3_1 (moli.10 min)	W-A	[1 1 0]		13 (2)	12 (2)	35 (4)		0.120 (3)
	TCH-pV (bimodal)	peso (%)	muestras con distribución bimodal de tamaños					
		71	12 (2)				0.020 (2)	
		29	84 (12)				0.000 (8)	
ZC_G3_2 (moli.30 min)	TCH-pV (bimodal)	96	6 (1)				0.25 (3)	
		4	30 (4)				0.000 (8)	

**Tabla 4.57:** Resultados correspondientes a los parámetros microestructurales de las muestras analizadas según los diferentes métodos.

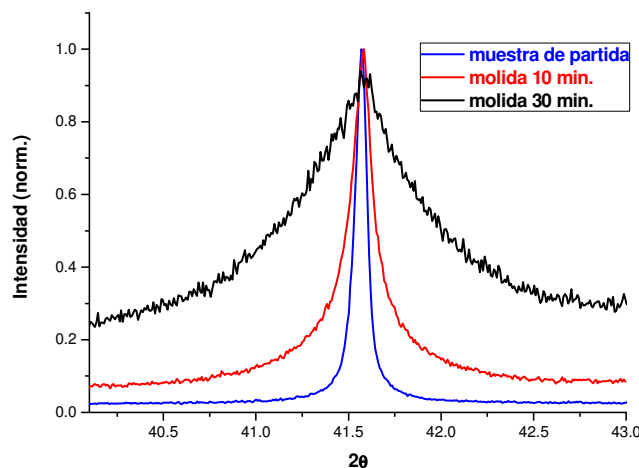
Atendiendo a los promedios correspondientes a las muestras de los grupos ZC\_G1 y ZC\_G2 se observa que el tamaño ponderado en volumen al aplicar el método W-H (hip. parabólica) resulta menor que el obtenido mediante el método TCH-pV; aunque, si se tiene en cuenta el valor de las desviaciones, la diferencia entre ambos métodos no es tan significativa. Estos resultados son consistentes con los publicados por Chatterjee y colab.<sup>25</sup>, en los que, después de analizar los fundamentos de ambos métodos de análisis microestructural (los citados autores tomaron para la deconvolución de la curva pseudo-Voigt el método de Shoening<sup>28</sup>) también obtuvieron menores valores con W-H. Para los dos grupos de muestras, las deformaciones coinciden, dentro del error, resultando muy impreciso el valor obtenido mediante el método W-H.

Además de que los métodos basados en las anchuras integrales son conceptualmente diferentes a los que se obtienen mediante el análisis de Fourier, hay que tener en cuenta que el método de W-A entrega valores únicamente para direcciones cristalográficas concretas. Por todo ello, es esperable que los resultados microestructurales indicados en la Tabla 4.57 no sean coincidentes cuando se comparan los dos métodos para una misma muestra o grupo de muestras. La relación entre los tamaños obtenidos mediante los dos métodos ha de cumplir:  $D_V / D_S^{eff} \geq 1$ , resultando  $D_V \approx 2 \cdot D_S^{eff}$  cuando

existe una alta densidad de defectos de superficie en los cristales (faltas de apilamiento y/o micromaclas).<sup>25</sup>

Teniendo en cuenta la aleación ZC\_G1\_4, y a pesar del alto error que muestran los valores obtenidos mediante W-H<sup>dd</sup>, puede afirmarse que este último método proporciona mayores valores de tamaño que el de W-A para las dos direcciones analizadas, cumpliéndose, en todo caso, las relaciones del párrafo anterior:  $D_V / D_S^{eff} = 74/65 = 1.13 \geq 1$ , para la dirección [3 1 1], y  $D_V / D_S^{eff} = 67/39 = 1.71 \approx 2$ , para la dirección [1 1 0]. También es reseñable la gran diferencia en los tamaños obtenidos mediante W-A para ambas direcciones. Este hecho podría explicarse bajo el supuesto de la existencia de anisotropías en los cristales. Considerando el margen de error, los valores promedios de tamaño para las muestras del grupo ZC\_G1 (W-H y TCH-pV) son equiparables a los obtenidos mediante W-H para las dos direcciones analizadas. Por último, indicar que debido al gran error que presenta el método W-H, los valores de deformación para esta aleación (ZC\_G1\_4) obtenidos mediante dicho método no pueden ser comparados. La gran diferencia entre las deformaciones obtenidas mediante W-A para las direcciones cristalográficas [1 1 0] y [3 1 1] sugieren de nuevo anisotropías en los dominios.

Las muestras molidas presentan un perfil muy diferente al de las muestras sin moler. La Figura 4.57 corresponde al pico de Bragg del plano (3 1 1) de la fase C15 de las muestras de partida, y molidas con tiempos de 10 y 30 minutos.



**Figura 4.57:** Perfiles de difracción normalizados a la unidad correspondientes al pico (3 1 1) de las muestras de partida (ZC\_1540\_3\*\*) y molidas durante 10 (ZC\_G3\_1) y 30 minutos (ZC\_G3\_2).

<sup>dd</sup> El tomar únicamente dos órdenes de reflexión por cada dirección analizada en las representaciones de W-H, induce a un error considerable en las medidas (ver Figura 4.55).

En la figura anterior, los efectos de la molienda mecánica se hacen evidentes tanto en la forma como en la anchura a mitad de altura de los picos.

El análisis W-A ofrece diferencias significativas entre los resultados correspondientes a la muestra molida durante 10 minutos (ZC\_G3\_1) y a la muestra sin moler (ZC\_G1\_4). En efecto, considerando la dirección [1 1 0], puede decirse que tras el proceso de molienda, el tamaño de grano ( $D_s^{eff}$ ) se ha reducido tres veces respecto al tamaño de grano de la muestra de partida. La deformación sólo aumentó su valor en un 20%.

Teniendo en cuenta los dos valores de tamaño de la distribución bimodal para la muestra molida ZC\_G3\_1 indicados en la Tabla 4.57, el tamaño ponderado en volumen mediante el método TCH-pV resultaría de  $D_v \approx 33 \text{ nm}$ , valor coincidente con el que se obtiene de la distribución volumétrica  $\rho_v(L)$  al aplicar el método W-A. Al comparar estos valores con el ponderado en superficie,  $D_s^{eff}$ , para esta misma muestra, se obtienen relaciones superiores a 1. Estos resultados confirman la consistencia y fiabilidad de los dos métodos utilizados en este análisis. Referente a la misma muestra ZC\_G3\_1, también es relevante la coincidencia entre el valor de  $D_v$  que aporta el método TCH-pV (fase mayoritaria de la distribución bimodal) y el valor de tamaño que marca el máximo del pico de la distribución volumétrica  $\rho_v$  del método W-A. En efecto, de la Figura 4.53 se obtiene un valor de tamaño correspondiente al pico de la distribución en torno a 12 nm, valor coincidente con el de la Tabla 4.57.

La deformación de los dominios mediante el método TCH-pV para la muestra ZC\_G3\_1 resulta muy baja si se compara con W-A, lo que, en principio, resulta contradictorio ( $e$  representa un valor máximo y  $\varepsilon$  un valor cuadrático medio). Una explicación a esta anomalía es que el fuerte carácter lorenciano que presenta la muestra hace que en el ajuste mediante la función TCH-pV, el parámetro de anchura  $U$  (aportación gaussiana) sea del orden del instrumental, lo que significa que los efectos de deformación pueden resultar despreciables (el método, asigna exclusivamente a la aportación gaussiana los efectos de microtensión y a la lorenciana los de tamaño).

Los efectos sobre el tamaño y deformación provocados por el aumento del tiempo de molienda también se aprecian en la Tabla 4.57. En la muestra ZC\_G3\_2, con un tiempo de molienda de 30 minutos, resultó un tamaño ponderado de grano de  $\sim 7 \text{ nm}$ , sensiblemente inferior al de la muestra con molienda de 10 minutos ( $\sim 33 \text{ nm}$ ). Por otro lado, la deformación aumentó al doble.

Finalmente, como resumen a este apartado, y tras el análisis de los parámetros microestructurales, puede concluirse que los tres métodos aportan valores consistentes entre sí, especialmente los relativos al tamaño. Aun con ello, los métodos TCH-pV y W-A ofrecen valores mas estables y precisos que el W-H. Los resultados obtenidos en las muestras sometidas a molienda mecánica

(el método W-A puede considerarse más fiable) que indican una notable reducción del tamaño de los dominios y un elevado valor de deformación respecto a los de las muestras restantes, confirman la validez de los tres métodos de análisis utilizados.

#### 4.4.3 DEFECTOS MICROESTRUCTURALES EN LAS FASES DE LAVES

En esta sección se discutirán los resultados correspondientes al análisis de imagen y difracción mediante TEM en lo referente a la identificación de las fases de Laves en las muestras y los defectos que dichas fases presentan, concretamente, los defectos de apilamiento, el micromaclado y las dislocaciones. Para la discusión se tendrán en cuenta los resultados del análisis microestructural de los apartados anteriores.

##### 4.4.3.1 DEFECTOS DE APILAMIENTO EN LAS FASES HEXAGONALES Y CÚBICA DE LAVES

Como se indica en la Sección 4.3.2.1, en una muestra aleada bajo condiciones estándar ( $ZrCr_2e3$ ) se observaron mediante TEM granos con fase hexagonal C36. La Figura 4.18.a pertenecía a uno de estos granos y en ella se distinguía un denso interlineado. En esa misma sección, también se señaló la presencia de granos con fase de Laves C14 en una muestra de tipo Z36 (Figura 4.29.a) caracterizada por este mismo efecto de interlineado. El análisis de imagen y difracción en estos granos con la ayuda del software CARINE (Figura 4.20.b) llevó a concluir que la dirección perpendicular a la del interlineado coincidía con la del plano basal  $[0\ 0\ 0\ 1]$  (Figura 4.20.c). Este resultado es de gran importancia ya que en estructuras hexagonales de tipo compacto, como son la C14 y la C36, los defectos de apilamiento (cambios de secuencia de planos atómicos) se producen en esa misma dirección  $[0\ 0\ 0\ 1]$ , lo que indicaría que el interlineado observado está relacionado con este tipo de defectos. Los datos correspondientes al análisis de imagen mediante TEM parecen confirmar esta hipótesis (ver las direcciones cristalográficas indicadas en la Figura 4.20.c). En efecto, teniendo en cuenta que los defectos de apilamiento surgen como consecuencia del deslizamiento de dos dislocaciones parciales, el vector de Burgers asociado a estas dislocaciones ha de ser lo más pequeño posible (menor energía necesaria para el desplazamiento) y esto sólo se consigue en planos de alta densidad atómica, es decir, en el plano basal. Por otra parte, es sabido que en dicho plano, para fases hexagonales de empaquetamiento denso, la dirección de mayor densidad atómica es la  $[-1\ 2\ -1\ 0]$ , que los vectores de Burgers para dislocaciones totales son de la forma  $\mathbf{b} = a/3 \langle -1\ 2\ -1\ 0 \rangle$ , y que los defectos de apilamiento se generan a partir de dislocaciones parciales de tipo *Shockley*;

como estas dislocaciones normalmente surgen de la disociación de las dislocaciones totales siempre y cuando se respete la regla de *Frank*, la dislocación total anterior podría descomponerse en dos de tipo *Shockley* con vectores de Burgers ( $b_1$ ,  $b_2$ ), tal que  $b = a/3 [-1 \ 2 \ -1 \ 0] = b_1 + b_2 = a/3 [-1 \ 1 \ 0 \ 0] + a/3 [0 \ 1 \ -1 \ 0]$ . En la Figura 4.20.c, con la ayuda del software CARINE, se ha representado sobre el plano basal la dirección  $[-1 \ 0 \ 1 \ 0]$ , equivalente a la de los vectores de Burgers de las dos dislocaciones parciales indicadas anteriormente.

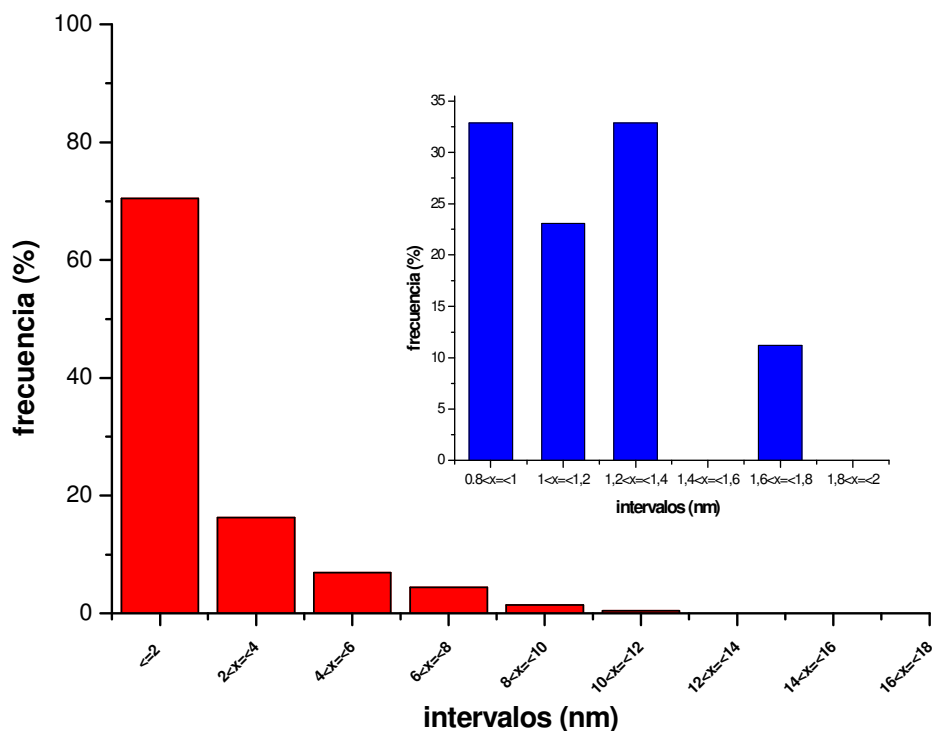
Además, partiendo de que en el  $ZrCr_2$  las fases de Laves se forman según una determinada secuencia de apilamiento de capas atómicas (tetracapas) de anchura  $\sim 0.415$  nm<sup>ee</sup>, es posible, también, conocer si las franjas observadas están relacionadas o no con defectos de apilamiento. Autores como Kimura y colab.<sup>29</sup> han llegado a asociar los defectos de apilamiento a un interlineado caracterizado por bandas estrechas. Con el mismo propósito, en nuestro caso, se ha elaborado el gráfico de distribución de anchuras de la Figura 4.58, correspondiente al grano con fase hexagonal C36 de la muestra estándar  $ZrCr_2$ \_e3. Por lo indicado en el gráfico principal de esta figura, el 70.4% de las franjas analizadas poseían una anchura inferior a 2 nm, lo que llevó a confeccionar una nueva distribución de anchuras dentro de ese intervalo. El resultado se muestra en el gráfico insertado (barras de color azul), según el cual, la mayoría de las anchuras se distribuyen entre valores próximos a 0.8, 1, 1.2 y 1.6 nm, no existiendo medidas para valores de 1.4 y 1.8 nm. A la vista de estos resultados se podría entender que las anchuras se distribuyesen según múltiplos de un valor en torno a 0.4 nm, o lo que es lo mismo, la anchura de una tetracapa atómica en el  $ZrCr_2$ , confirmando la naturaleza de las franjas.

La alta densidad de defectos de apilamiento es característica de las fases hexagonales y otras variedades de Laves de orden superior, y han sido relacionados con la transformación polimórfica C14→C36. Autores como Kumar y colab.<sup>30</sup> también han observado este tipo de defectos en granos de  $TaCr_2$ .

En las muestras  $ZrCr_2$ \_e3 y Z36, mediante técnicas de imagen BF y DF, también se confirmó la existencia de defectos de apilamiento en granos con estructura cúbica C15 (Figuras 4.26.a y 4.29.b -BF-, y Figuras 4.26.b y 4.32 -DF-). La multidireccionalidad de las bandas que caracterizan a estos defectos en este tipo de granos indica que se originan en planos diferentes pero cristalográficamente equivalentes.

---

<sup>ee</sup> Para la fase C36, la secuencia de apilamiento se repite cada cuatro tetracapas, y, por lo tanto, la anchura de cada una de ellas será de  $c/4 = 1.66/4 = 0.415$  nm, donde  $c$  es el parámetro de red del eje Z de la celda unidad. Del mismo modo, para la fase C14, al repetirse la secuencia cada dos tetracapas, la anchura resulta del cociente  $0.83/2$ .



**Figura 4.58:** Distribución de anchuras de las franjas del interlineado de un grano con fase C36 de la muestra  $ZrCr_2\_e3$ . Para esta distribución se tuvieron en cuenta un número de 203 franjas. Los valores de la anchura de dichas franjas se agruparon según intervalos de 2 nm. El eje horizontal del gráfico de la figura señala los límites inferior y superior de los intervalos considerados. El eje vertical representa la frecuencia relativa del número de medidas que caen dentro de cada uno de ellos.

#### 4.4.3.2 MACLADO EN LA FASE DE LAVES C15

Al estudiar la frontera entre los granos A y B (Zona 2) y entre los granos E, D y E' (Zona 3) de la muestra  $ZrCr_2\_e3$ , (Figuras 4.18.b y 4.18.c) se obtuvieron SADP en los que existía plena coincidencia respecto a la posición relativa de los puntos que los conformaban (Figura 4.23.b y Figuras 4.25.b y 4.25.d). Por ello resulta interesante discutir la naturaleza de la interfase entre los distintos granos.

En principio, se asume que la intercara o frontera entre granos es homofásica ya que todos ellos poseen estructura C15, pero, como es sabido, existen diferentes tipos de intercara homofásicas como son las *juntas de grano*, *subjuntas*, *juntas de macla* y *defectos de apilamiento*. En los granos analizados, el ángulo que forman los ejes de zona  $[1\ 4\ 1]$  y  $[1\ 0\ 1]$  resulta de  $70.53^\circ$ , valor que indica que la desorientación entre granos adyacentes es muy fuerte por lo que puede descartarse la subjunta ( $< 15^\circ$ ) como posible frontera. Por otro lado, se



sabe que las juntas de grano, juntas de macla y defectos de apilamiento están muy relacionados. Se da a veces el caso de juntas de grano (gran ángulo de desorientación) en las que los dos granos que comparten la frontera, comparten, a su vez, posiciones de red para un determinado ángulo, a este tipo de fronteras se les denomina *de coincidencia* (baja energía) y podrían considerarse como un caso especial de macla (en las maclas existe una total coincidencia entre los átomos de ambos granos en un plano denominado plano de macla). Las maclas también pueden interpretarse como un cambio en la secuencia de empaquetamientos de los planos cristalinos, guardando similitud con los defectos de apilamiento. En los patrones de difracción de las áreas cercanas a la frontera en las zonas 2 y 3, se puede descartar que las intercaras sean juntas o bordes de grano sin ningún tipo de coincidencia (intercaras incoherentes), ya que de lo contrario, tampoco existiría coincidencia en la orientación de los puntos de los patrones. Por lo tanto, lo más probable es que la intercara entre estos granos sea una macla. En la fotografía TEM de campo claro de las Figuras 4.18.b y 4.18.c se observa que la zona adyacente entre granos presenta un interlineado en la dirección de la intercara. La forma de estas bandas indicaría que las fronteras entre los granos A-B (Zona 2) y E'-D-E (Zona 3) se producen por maclado.<sup>31</sup>

El hecho de haber encontrado dos granos adyacentes con estructura C15 según una dirección común asociable a los ejes de zona  $[1\ 4\ 1]$  y  $[1\ 0\ 1]$  refuerza las anteriores hipótesis. Bewlay y colab.<sup>1</sup> han encontrado esta misma relación de ejes de zona en muestras de NbCr<sub>2</sub> cuando estudiaban dos granos adyacentes en ese material, uno perteneciente a la matriz y otro a una zona maclada. En un excelente trabajo realizado por Pope y colab.<sup>32</sup>, en el que analizaron las fronteras de grano y maclado en fases de Laves, se demuestra, que granos con ejes de zona paralelos de las familias  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  y  $\langle 4\ 1\ 1 \rangle$ , separados mediante una frontera, son cristalográficamente equivalentes a los del tipo  $\Sigma 3(\langle 1\ 1\ 0 \rangle / 70.53^\circ)$ , siendo a su vez, los únicos posibles en la fase cúbica de Laves C15 que presentan fronteras de coincidencia y maclas.

Por la literatura existente, se sabe que en estructuras del tipo *fcc* el plano de macla (paralelo al plano de apilamiento) pertenece a la familia  $\{1\ 1\ 1\}$  ( $\Sigma 3\{1\ 1\ 1\}_1 / \{1\ 1\ 1\}_2$ ) y las direcciones en que se produce el desplazamiento atómico en estos planos son aquellas de la familia  $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$ , que, a su vez, pertenezcan a los planos considerados, por lo que, si en cada plano  $\{1\ 1\ 1\}$  existen tres posibles direcciones  $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$ , se dispone de 12 posibles direcciones de desplazamiento atómico.

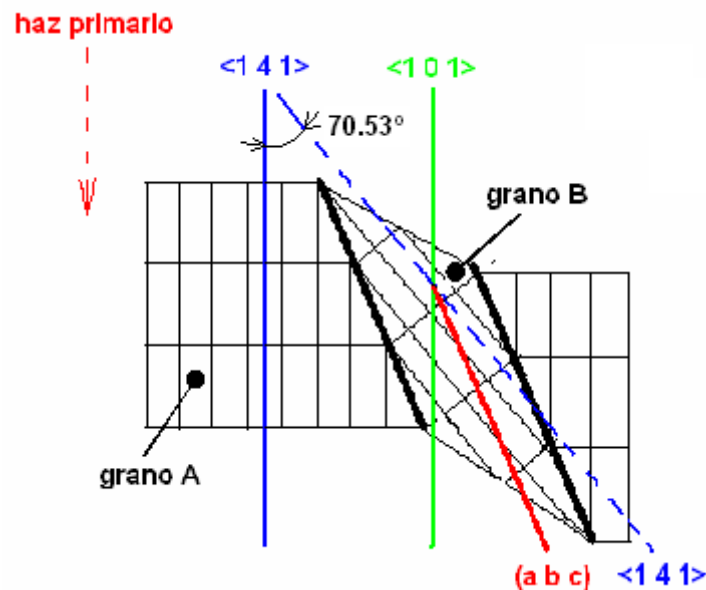


Figura 4.59: Orientaciones cristalográficas en una macla.

Para confirmar y determinar el plano de macla (plano de apilamiento) y la dirección de desplazamiento atómico de la interfase entre los granos A y B (Figura 4.18.b), se ha partido de la Figura 4.59, en la cual se representan, sobre un esquema de maclado, las direcciones de los ejes de zona con los que se tomaron los SADP para ambos granos

En la figura anterior, la dirección del haz primario de electrones se representa mediante una flecha discontinua de color rojo. Esta dirección se mantuvo invariable respecto a la posición del portamuestras. Los ejes  $[1\ 4\ 1]$  y  $[1\ 0\ 1]$  son los ejes de zona, pertenecientes a una estructura de Laves C15, de cada uno de los granos (A y B), en las proximidades de la frontera. El plano de macla o de apilamiento, se representa mediante una línea continua negra (es paralelo al plano que se desea determinar (a b c), que, a su vez, se representa mediante una línea de grosor intermedio de color rojo). Por último, la línea discontinua de color azul señala la dirección del eje de zona  $[1\ 4\ 1]$  sobre el grano B.

Por los diagramas de difracción simulados mediante CARINE para esos dos ejes de zona, se sabe que existe un plano paralelo a ambos ejes y que posee una misma orientación respecto a ellos, este plano es el  $(2\ 0\ -2)$ . La dirección de este plano puede averiguarse también mediante la expresión:

$$\begin{vmatrix} i & j & k \\ 1 & 4 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 4i - 4k \equiv [1\ 0\ -1]$$

En la misma figura se observa que el plano de macla (a b c) contendrá una dirección  $[u \ v \ w]$  que ha de pertenecer al plano formado por los dos ejes de zona y, al mismo tiempo, tendrá un mismo ángulo respecto a ellos (línea roja respecto a verde y azul discontinua). Por lo tanto ha de cumplirse, por una parte:

$$u - w = 0$$

y por otra:

$$\frac{u + 4v + w}{\sqrt{18}\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \frac{u + w}{\sqrt{2}\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

de estas dos ecuaciones resultan dos soluciones posibles:

$$\text{a) } [u \ v \ w] = [1 \ 1 \ 1]$$

y

$$\text{b) } [u \ v \ w] = [1 \ -2 \ 1]$$

Por lo indicado en la literatura, la dirección de desplazamiento (dentro del plano de macla) ha de pertenecer a la familia  $\langle 1 \ 1 \ 2 \rangle$ , por lo que se tomará como válida la solución b).

Únicamente queda por determinar el plano de macla, que, como puede deducirse del dibujo, estará definido por una dirección perpendicular a la de deslizamiento ( $[1 \ -2 \ 1]$ ), y a la del plano que contiene los dos ejes de zona ( $[1 \ 0 \ -1]$ ). Así:

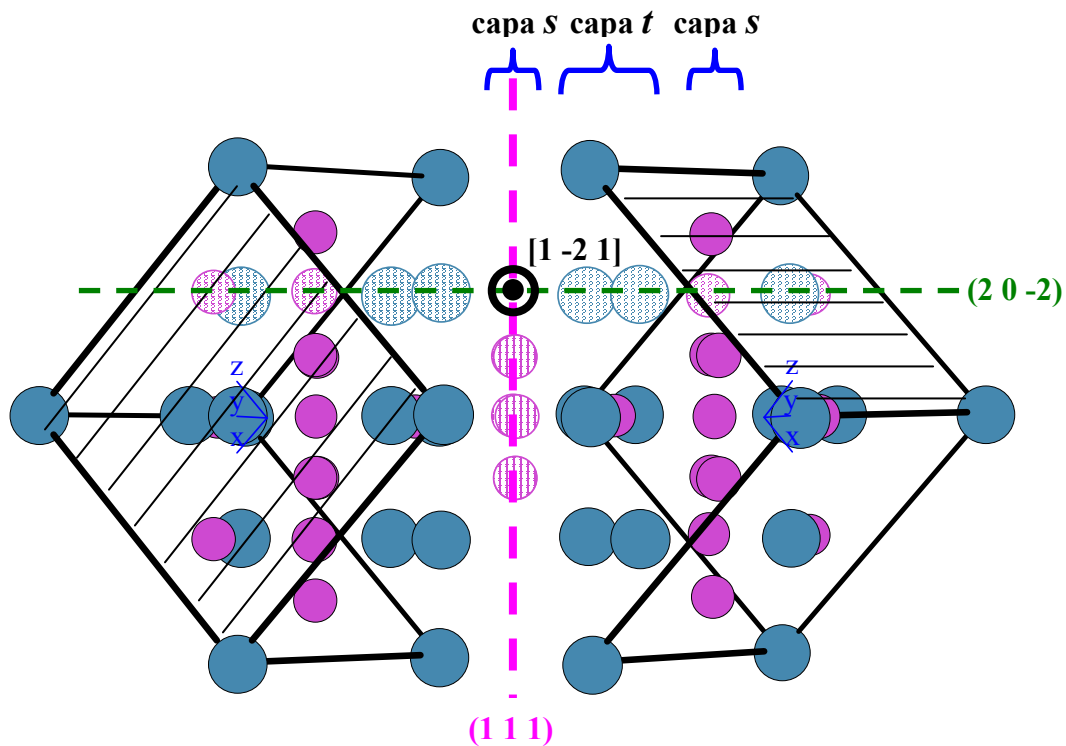
$$[a \ b \ c] = \begin{vmatrix} i & j & k \\ 1 & -2 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{vmatrix} = 2i + 2j + 2k \equiv [1 \ 1 \ 1]$$

por lo que el plano de apilamiento o plano de macla buscado resulta:

$$(a \ b \ c) \equiv (1 \ 1 \ 1)$$

Cuando se refiere a estructuras complejas como son las fases de Laves, no es sencillo establecer qué planos y direcciones, son los que juegan un papel más relevante en la junta por maclado (no todos los planos paralelos al  $(1 \ 1 \ 1)$  tienen el mismo tipo de átomos y densidad de empaquetamiento). Para resolver esta dificultad se ha representado en la Figura 4.60, la disposición atómica de dos granos con fase de Laves C15 unidos por el plano de macla  $(1 \ 1 \ 1)$  y orientados según las direcciones  $[1 \ 1 \ 0]$  y  $[4 \ 1 \ 1]$  (salientes del plano del papel).

En dicha figura, los círculos de menor tamaño representan los átomos de Cr (color rosa) y los círculos mayores, los átomos de Zr (color azul). La línea discontinua vertical (color rosa) representa la capa *s* de átomos de Cr en el plano de macla (1 1 1). Esta capa *s* es la de mayor empaquetamiento en la estructura C15. Entre dos capas de tipo *s* se encuentra la triple capa *t* (Chisholm y colab.<sup>33</sup>, mediante técnicas de microscopía de resolución atómica de contraste- $Z^{\text{ff}}$ , han mostrado excelentes fotografías donde se evidencian estas secuencias de apilamiento). Los átomos sin relleno de color verde (agrupados según una línea discontinua verde) constituyen el plano (2 0 -2) que, como es sabido, ha de ser paralelo a los dos ejes de zona asociados a los diagramas de cada uno de los granos analizados. Por último, indicar que la dirección de deslizamiento [1 -2 1] viene dada por la intersección entre este último plano y el de macla, resultando perpendicular a la hoja de papel del dibujo (círculos concéntricos negros).



**Figura 4.60:** Representación simulada de una junta homofásica (intercara de macla con plano (1 1 1) entre granos con estructura de Laves C15 para el compuesto de  $\text{ZrCr}_2$ .

Por lo tanto, con los datos que aporta esta última figura, se puede concluir que la adaptación entre granos adyacentes con fase de Laves C15, observada en muestras aleadas bajo condiciones estándar, fue del tipo macla  $\Sigma 3\{1\ 1\ 1\}_1/\{1\ 1\ 1\}_2$ , con ejes de zona para cada grano  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle / \langle 1\ 1\ 4 \rangle \mid 70.53^\circ$ .

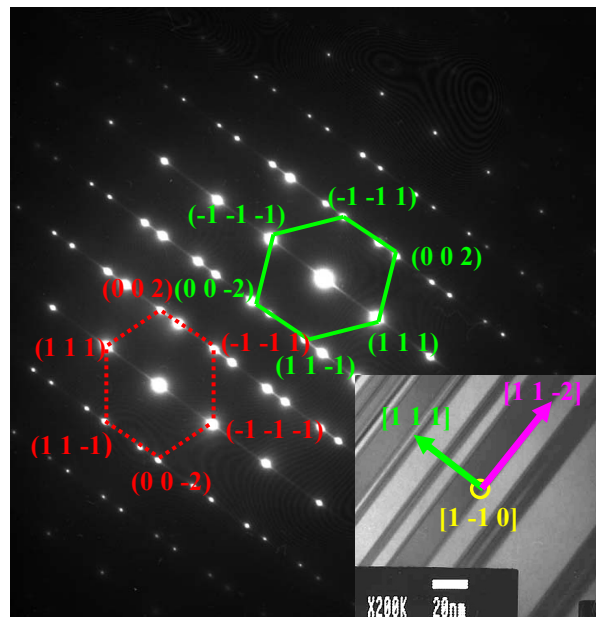
<sup>ff</sup> *Z-contrast atomic resolution microscopy.*

#### 4.4.3.3 MICROMACCLADO EN LA FASE DE LAVES C15

Los compuestos intermetálicos  $AB_2$  con fase de Laves C15 presentan defectos de micromaclado. El micromaclado se hace muy evidente en imágenes BF, y se caracteriza por un conjunto de bandas de anchura variable (en el caso de nuestras muestras ver Figuras 4.27.a y 4.27.b) en las que cada banda representa un mismo tipo de estructura pero con diferente orientación cristalográfica. La junta de frontera entre cristales de diferente orientación se produce mediante maclas.

El análisis de difracción mediante TEM (SADP) permite detectar si un material posee o no este tipo de defectos. Esta técnica además de ser más rigurosa que las técnicas de imagen BF, complementa a éstas últimas. Mediante la disposición relativa de los puntos (*spots*) de los difractogramas, se obtiene información sobre la orientación de los cristales que conforman las bandas.

La Figura 4.61 corresponde a dos imágenes (SADP y BF) pertenecientes a una misma muestra de  $ZrCr_2$  con fase única de Laves C15 (tipo  $ZrCr_2_{1540\_3}$ ). Ambas imágenes se tomaron manteniendo la misma posición relativa de la muestra respecto al haz primario.



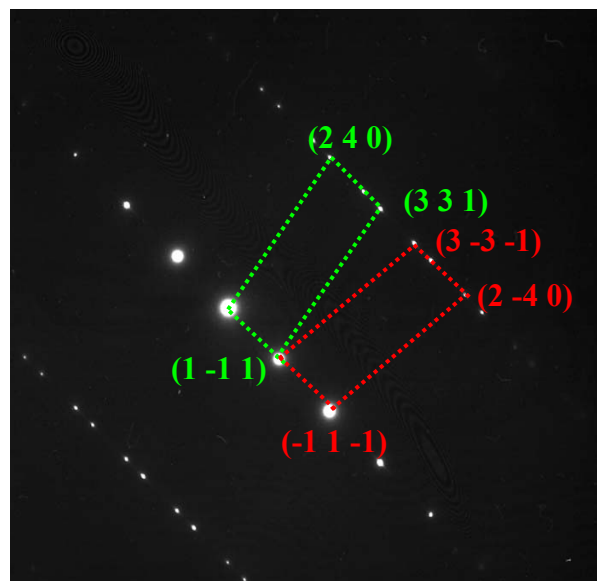
**Figura 4.61:** Orientaciones cristalográficas del micromaclado en la muestra  $ZrCr_2_{1540\_3}$  (EZ  $[1 -1 0]$ ).

Utilizando el software CARINE para la interpretación del patrón de difracción de la Figura 4.61, pudo asignarse a un mismo eje de zona ( $[1 -1 0]$ ) el efecto de doble difracción, indicando que los cristales poseían doble orientación (los hexágonos verde y rojo indican los planos difractantes de los dominios con

diferentes orientaciones). También pudo determinarse que las juntas o fronteras entre dichos cristales eran maclas  $\{1\ 1\ 1\}$ , que las direcciones de deslizamiento pertenecían a la familia  $\langle 1\ 1\ -2 \rangle$ , y que la diferencia angular entre las dos orientaciones era de  $70.53^\circ$ .

Por lo tanto, el micromaclado de las muestras con fase única de Laves C15 ( $ZrCr_2_{1540\_3}$ ) es del tipo  $\Sigma 3(\langle 1\ 1\ 0 \rangle | 70.53^\circ)$ , con juntas de frontera  $\{1\ 1\ 1\}_1 / \{1\ 1\ 1\}_2$ . Este tipo de maclas es cristalográficamente equivalente al  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle / \langle 1\ 1\ 4 \rangle | 70.53^\circ$ , anteriormente detectado y analizado en la muestra  $ZrCr_2_{e3}$ .

En el Capítulo 1 se indicó que en las estructuras *fcc* también existen otras posibilidades de maclado,  $\{1\ 1\ 2\}_1 / \{1\ 1\ 2\}_2$ ,  $\{0\ 0\ 1\}_1 / \{2\ 2\ 1\}_2$  y  $\{1\ 1\ 1\}_1 / \{1\ 1\ 5\}_2$ , si bien, al contrario que las anteriores, ninguno de estos tipos de juntas es de total coherencia. Aunque en nuestros análisis mediante TEM no han podido observarse los dos primeros tipos, sin embargo, si han sido detectadas mediante SADP fronteras del tipo  $\{1\ 1\ 1\}_1 / \{1\ 1\ 5\}_2$ . Efectivamente, la Figura 4.62 muestra un SADP en el que se observa un claro efecto de doble difracción.

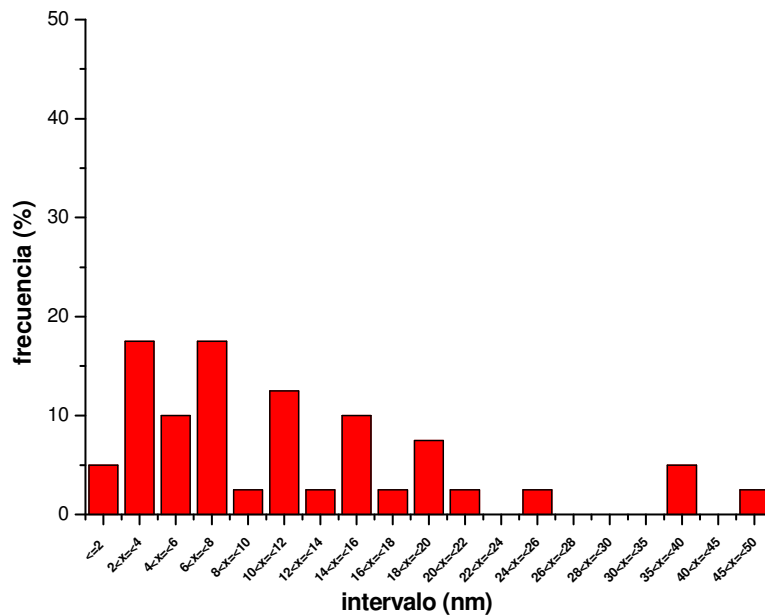


**Figura 4.62:** Orientaciones cristalográficas del micromaclado en la muestra  $ZrCr_2_{1540\_3h}$  (Las dos direcciones cristalográficas observadas corresponden a los ejes de zona  $[-2\ 3\ 1]$  (color verde) y  $[2\ 1\ 3]$  (color rojo).

Al SADP anterior se le pueden asignar ejes de zona de la familia  $\langle 1\ 2\ 3 \rangle$ . Concretamente, a los planos difractantes agrupados en un polígono de color verde se les asignó el EZ  $[-2\ 3\ 1]$ , y a los agrupados mediante un polígono de color rojo, el EZ  $[2\ 1\ 3]$ . Estos ejes de zona resultan de la intersección de planos  $\{1\ -1\ 1\}$  con  $\{1\ 1\ 5\}$ .

Al igual que en la muestra sin recocer  $ZrCr_2\_e3$ , con el fin de confirmar la naturaleza del interlineado observado en esta muestra recocida  $ZrCr_2\_1540\_3$ , se elaboró un gráfico de distribución de anchuras de bandas del interlineado. La Figura 4.63 representa dicha distribución.

En este último gráfico la anchura de las bandas en promedio (11.8 nm) resulta significativamente mayor que las de la muestra  $ZrCr_2\_e3$  (2.2 nm). Además, en este caso, la distribución de anchuras cubre un amplio rango de valores que oscila entre los 2 nm y 50 nm, al contrario que para la muestra  $ZrCr_2\_e3$ , donde la mayoría de medidas estaban comprendidas en un rango mucho más estrecho (0.8 nm y 1.8 nm). Este resultado confirma la distinta naturaleza del interlineado de cada uno de los granos, ya que, cuando los defectos se asocian a fallos de apilamiento, la anchura del interlineado es del orden del parámetro de red de la celda unidad, y, por el contrario, cuando los defectos se deben a micromaclado, la anchura de las bandas supera en algún o varios órdenes de magnitud el valor del parámetro de red de la celda unidad (Kimura y colab.<sup>29</sup> caracterizaron estas bandas de micromaclado en muestras de  $HfV_2+Nb$ , concluyendo que las bandas con un grosor de ~10 nm se debían principalmente a procesos de solidificación y/o al proceso de transformación politrópica  $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$ ).



**Figura 4.63:** Distribución de anchuras del interlineado en la muestra  $ZrCr_2\_1540\_3h$ .

Por otro lado, el análisis de las bandas mas estrechas del gráfico 4.63 ( $\leq 2$  nm) demostró que la anchura de dichas bandas se distribuyen entorno a un único valor de 1.8 nm, por lo que que podrían asociarse a cuatro capas de apilamiento según el eje  $[1\ 1\ 1]$ . Salvando las imprecisiones generadas en este

tipo de medidas, este hecho indica, al igual que para las bandas de SF, que las bandas de macla tendrán una anchura dependiente de un número entero de capas de apilamiento.

El análisis mediante la línea de perfil de la sección anterior aporta valiosa información sobre este tipo de defecto microestructural. Como se indica en el Anexo 4, la existencia de defectos superficiales en el material implica que el tamaño real ponderado en superficie de los dominios cristalinos,  $D_s^{real}$ , sea superior al tamaño efectivo calculado mediante W-A,  $D_s^{eff}$ . La relación entre estos tamaños viene dada por la expresión A4.23. Atendiendo a esta última expresión, si se dispone de  $D_s^{eff}$  para dos direcciones cristalográficas, será posible averiguar el verdadero valor del tamaño de los dominios  $D_s^{real}$  y la probabilidad de existencia de faltas de apilamiento y/o de micromaclado ( $1.5\alpha + \beta$ ). Utilizando los valores indicados en la Tabla 4.57 para las direcciones  $[1\ 1\ 0]$  y  $[3\ 1\ 1]$  de la muestra ZC\_G1\_4, se obtuvo:

$$\frac{1}{D_s^{real}} = -0.002 nm^{-1}$$

$$1.5\alpha + \beta = 0.029$$

El recíproco del tamaño real de los dominios resulta muy bajo y negativo. Este hecho es consecuencia del error en la medida generado al analizar granos muy grandes. Por las imágenes BF de este tipo de muestras, se estimaron tamaños de grano del orden de  $\sim 10^3$  nm. La imagen TEM de la Figura 4.27.a prueba la existencia de granos de ese orden de magnitud.

Teniendo en cuenta que en las muestras con única fase de Laves C15 (recocidas) no se observaron zonas con defectos de apilamiento, puede considerarse que la probabilidad de encontrar un defecto de este tipo entre planos consecutivos es nula ( $\alpha=0$ ), por lo que la probabilidad de encontrar una micromacla resulta  $\beta=0.029$ .

Según se define  $\beta$  (probabilidad de encontrar entre dos capas atómicas una macla -en nuestro caso tetracapas-), su inverso representará el número medio de capas que hay entre dos maclas.<sup>88</sup> Por lo tanto, en nuestro material existirán, de promedio,  $\sim 34$  capas entre dos maclas consecutivas. Sabiendo que el ZrCr<sub>2</sub> con fase de Laves C15 tiene un parámetro de red de  $\sim 0.7206$  nm, y que en la dirección  $[1\ 1\ 1]$  la secuencia de capas es XYZ..., la distancia entre dos capas es de  $0.7206/(3)^{1/2} = 0.416$  nm, por lo que la distancia media entre dos maclas consecutivas será de 14.3 nm.

---

<sup>88</sup> Hay que asumir que la probabilidad de que exista una macla entre dos capas es independiente de que exista un defecto de ese tipo entre otras.



Este último resultado es coherente con el obtenido de la distribución de anchuras del interlineado, según el cual el valor medio es de ~12 nm para la anchura de las micromaclas.

El efecto de doble difracción generado por el micromaclado también ha podido observarse en la aleación rica en zirconio Z85 (85% at. Zr – 15% at. Cr). El SADP de la Figura 4.34.c muestra dicho efecto y, por comparación con el patrón de la Figura 4.61, se puede establecer para esta aleación un tipo de micromaclado  $\Sigma 3(\langle 110 \rangle | 70.53^\circ)$ , con juntas de frontera  $\{111\}_1 / \{111\}_2$ . El hecho de que aparezca este tipo de defecto en la aleación Z85, en la que según el diagrama de equilibrio del sistema Zr-Cr (Anexo 3) la fase C15 se forma a partir del punto eutéctico ( $\alpha\text{ZrCr}_2 + \beta\text{Zr}$ ), sin pasar por la transformación polimórfica  $\text{C14} \rightarrow \text{C36} \rightarrow \text{C15}$ , vuelve a plantear la discusión de cuál o cuáles son las causas que generan este tipo de defecto. Bewlay y colab.<sup>1</sup> en un estudio sobre el efecto de micromaclado generado en granos de  $\text{NbCr}_2$  en aleaciones con eutécticas Nb-NbCr<sub>2</sub> y Cr-NbCr<sub>2</sub>, sugirieron dos posibles explicaciones para la aparición de micromaclado: la primera es que se formaría como resultado de la transformación  $\text{C14} \rightarrow \text{C15}$  (en sus estudios no observaron la fase hexagonal intermedia C36) durante el proceso de enfriamiento tras la solidificación de la fase hexagonal; la segunda se fundamentaba en la suposición de que la fase C15 surgiría sin presencia de micromaclas durante el proceso de solidificación, pero, debido a los esfuerzos de contracción generados por diferencias térmicas entre el NbCr<sub>2</sub> y la fase metálica (Nb o Cr) durante el enfriamiento, el NbCr<sub>2</sub> sufriría deformaciones por maclado. Por razones basadas en el diagrama de fases de ese sistema (entre otras, que aun partiendo de las eutécticas, la formación de la fase C15 ha de pasar antes por la fase C14), dichos autores concluyen que el micromaclado debería de producirse como consecuencia directa y única de la transformación en estado sólido  $\text{C14} \rightarrow \text{C15}$ .

En nuestro caso, el hecho ya comentado de la presencia de micromaclado en granos de  $\text{ZrCr}_2$  pertenecientes a una muestra con composición nominal 85% at. Zr – 15% at. Cr, indica que el micromaclado no se generaría exclusivamente como consecuencia de la transformación polimórfica, por lo que la segunda hipótesis presentada por los autores anteriormente citados es también posible. Por otra parte, es muy probable que por razones puramente energéticas este tipo de defecto sea intrínseco a la formación de la fase de Laves C15. Efectivamente, en la fase C15 existen defectos de apilamiento que, por tensiones internas debidas a contracciones térmicas (enfriamiento rápido), pueden expandirse por el cristal gracias al movimiento de dislocaciones *Shockley* llevando a estructuras de menor energía como son las micromaclas (tanto los defectos de apilamiento como las maclas y las micromaclas tienen una baja energía siendo ambos tipos de defectos muy estables en la fase C15<sup>32,34</sup>).

Por lo tanto, podemos concluir que el micromaclado es intrínseco a la formación de la fase cúbica de Laves C15, independientemente de que esta fase se genere o no como consecuencia de la transformación polimórfica C14→C15, vía C36.

#### 4.4.3.4 DISLOCACIONES EN LA FASE DE LAVES C15

Las dislocaciones parciales de tipo Shockley forman parte de la microestructura de los compuestos intermetálicos AB<sub>2</sub> de naturaleza polimórfica y juegan un importante papel en el mecanismo de transformación entre fases de Laves durante su proceso de síntesis (Capítulo 1). Este tipo de defectos han sido observados mediante las técnicas SEM y TEM a lo largo de este trabajo doctoral.

El análisis de imagen permitió visualizar líneas de dislocación en las muestras. Con la técnica BSE se obtuvieron imágenes en las que las dislocaciones se manifiestan formando agrupaciones lineales de diminutos puntos (Figura 3.16 del Capítulo 3), indicando la huella o rastro por donde ha pasado su núcleo. Mediante BF y DF (TEM), las dislocaciones se manifiestan limitando las franjas de contraste generadas por los defectos de apilamiento (Figuras 4.26, 4.29 y 4.32).

A la hora de realizar un estudio cuantitativo de la densidad de dislocaciones que pueblan los cristales, autores como Berkum y colab.<sup>35</sup> y Ungár y colab.<sup>36</sup> han propuesto diferentes métodos. Ninguno de ellos es sencillo y su aplicación requiere de precisa información cristalográfica, resultando en numerosas ocasiones muy poco prácticos<sup>hh</sup>. Bajo estas premisas, para estimar un valor de la densidad de dislocaciones en las muestras analizadas en este trabajo doctoral se ha tomado una expresión más sencilla, basada en la aproximación de Williamson y Smallman<sup>37</sup> y Smallman y Westmacott<sup>38</sup>:

$$\rho = \frac{K \cdot \sqrt{3} \cdot e}{D_V \cdot b} \quad (4.1)$$

En esta última expresión,  $\rho$  es la densidad de dislocaciones (número de dislocaciones que atraviesan la unidad de superficie),  $D_V$  y  $e$  son, respectivamente, los valores del tamaño y microtensión de los dominios obtenidos mediante W-H ( $D_V$  también puede ser calculado con el método W-A mediante  $\rho_v(L)$ , y  $e = (\pi/2)^{1/2} < \varepsilon^2 (L = \langle D_v \rangle / 2) >^{1/2}$ );  $K$  es una constante que depende de la función de distribución de deformación y del tipo de estructura cristalográfica (en nuestro caso resulta de  $K = 4.01$ ), y  $b$  es el módulo del vector

---

<sup>hh</sup> Estos métodos se apoyen en los denominados factores de contraste,  $C_{h,k,l}$ , y para su cálculo se necesita conocimiento de las constantes elásticas de los materiales.

de Burgers de la dislocación.<sup>ii</sup> Para materiales con estructura de Laves C15, se sabe que las dislocaciones son de tipo parcial *synchroshockley* con vector de Burgers:  $1/6\langle 1\ 1\ 2 \rangle$ , resultando para el  $\text{ZrCr}_2$  (parámetro de red de  $\sim 0.7206$  nm):

$$b = \frac{\sqrt{6}}{6} 0.7206 = 0.2942 \text{ nm}$$

La Tabla 4.58 ofrece los resultados correspondientes a la densidad de dislocaciones obtenidos tras sustituir los valores de los parámetros microestructurales en la Ecuación 4.1.

método	muestras	$D_v$ (nm)	$e$ ( $\times 10^4$ )	$\rho$ ( $\times 10^{13}$ ) $\text{m}^{-2}$
W-H	G1	77 (11)	4 (4)	12 (12)
Deconv. Pseudo-Voigt	G1	91 (16)	6.0 (7)	15 (5)
	G2	97 (14)	6 (1)	15 (5)
	ZC_G3_2 (molida)	6 (1)	25 (3)	984 (282)
W-A	ZC_G1_4 [3 1 1]	70 (7)	6.6 (3)	24 (4)
	ZC_G3_1 [1 1 0] (molida)	35 (4)	12.0 (3)	81 (12)

**Tabla 4.58:** Densidad de dislocaciones en las muestras según los diferentes métodos de análisis microestructural utilizados. Para las muestras etiquetadas con G1 y G2, los tamaños y deformaciones indicados en tabla representan el valor promedio de cada grupo y su desviación. Para las muestras ZC\_G1\_4 y ZC\_G3\_1 se han tomado los valores  $D_v$  obtenidos de la distribuciones volumétricas  $\rho_v$ . Estos valores son semejantes a los que se obtienen de aplicar los métodos W-H y TCH-pV.

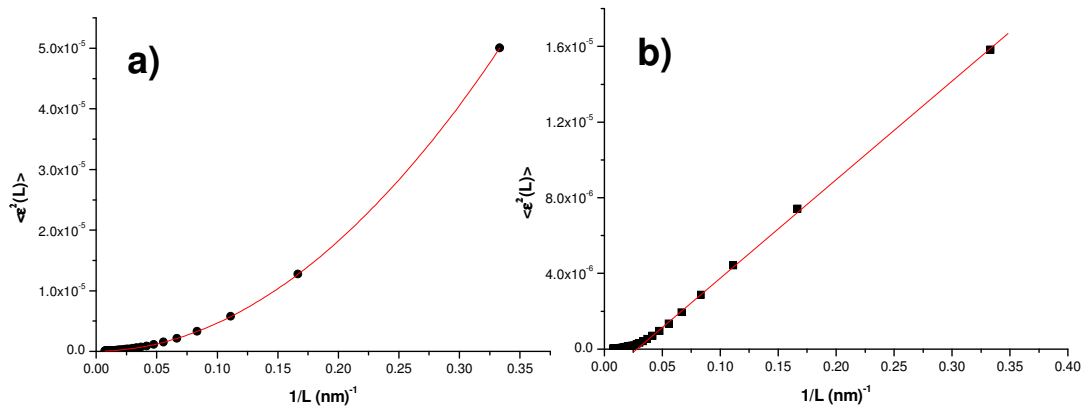
Considerando los márgenes de error indicados en la tabla anterior, los valores de la densidad de dislocaciones para las muestras sin moler (grupos ZC\_G1 y ZC\_G2, y muestra ZC\_G1\_4) son del mismo orden de magnitud para los tres métodos de análisis microestructural utilizados ( $\sim 15 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ ). Significativamente mayor resulta la densidad de dislocaciones en las muestras sometidas a molienda mecánica, y en especial, en la muestra molida durante 30 minutos. En este caso la densidad de dislocaciones es unas 75 veces mayor que el valor promedio de las muestras sin moler, y de unas 12 veces mayor al de la muestra molida durante 10 minutos. Autores como Ghost y colab.<sup>15</sup> en aleaciones estruidas de Ti-Al y Penney y colab.<sup>18</sup> sobre aleaciones de Nb-M (M=Ti, V, Zr), han realizado estudios de densidad de dislocaciones después de someterlas a procesos de deformación. En dichos estudios, en muestras con tamaños de grano del orden de 8 nm, se han obtenido resultados equivalentes a los presentados en este trabajo.

<sup>ii</sup> Tanto  $D_v$  como  $b$  han de estar expresados en las mismas unidades.

Conviene también indicar que, bajo un punto de vista cualitativo, el método W-A resulta también muy útil para conocer si un determinado material posee o no una alta densidad de dislocaciones. Efectivamente, de acuerdo con Rothman y colab.<sup>39</sup>, las deformaciones alrededor de las líneas de dislocación siguen una relación:

$$\langle \varepsilon^2(L) \rangle = C / L$$

donde  $C$  es constante para una determinada dirección cristalográfica. Representando esta función para la muestra sin moler ZC\_G1\_4 y la molida ZC\_G3\_1, se obtuvieron las gráficas de la Figura 4.64. De esta figura se deduce que, salvo para valores grandes de  $L$ , para los que la deformación es prácticamente nula, los datos correspondientes a la muestra sin moler (4.64.a) no pueden ajustarse mediante una línea recta, al contrario de lo que sucede con los datos de la muestra molida (4.64.b), lo que indica una mayor densidad de dislocaciones en el material molido.



**Figura 4.64:** Representación  $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$  versus  $1/L$  para las muestras: a) ZC\_G1\_4 y b) ZC\_G3\_1.

Por lo tanto, con los resultados microestructurales de la Sección 4.3.2, se ha podido cuantificar la densidad de dislocaciones en las diferentes muestras analizadas, concluyendo que en muestras sometidas a molienda mecánica la densidad crece de forma significativa dependiendo del tiempo del tratamiento. Este hecho es importante a la hora de sintetizar muestras con las que poder estudiar y analizar el papel que juegan este tipo de defectos en los procesos de transformación entre fases de Laves.

#### 4.4.4 TRANSFORMACIONES POLIMÓRFICAS EN ALEACIONES DE $\text{ZrCr}_2$

Con el fin de proponer un modelo que explique la aparición de polimorfismo en las muestras de  $\text{ZrCr}_2$ , en este apartado se analizarán y discutirán los resultados correspondientes al análisis microestructural, obtenidos mediante las técnicas XRD, SEM y TEM. En primer lugar se analizarán aquellos factores que afectan a la retención de fases durante el proceso de síntesis de las muestras. En segundo lugar, se analizará la influencia de los tratamientos de molienda y recocido sobre las transformaciones polimórficas que se producen en el material. Y en tercer lugar, basándonos en los resultados y análisis anteriores, se propondrá un modelo que explique el mecanismo de transformación entre las fases de Laves.

##### 4.4.4.1 FACTORES DE INFLUENCIA EN LA RETENCIÓN DE FASES DE LAVES DURANTE EL PROCESO DE SÍNTESIS

#### **Temperatura de la aleación y tiempo de extinción**

En muestras de  $\text{ZrCr}_2$  aleadas bajo condiciones estándar, la proporción de fases hexagonales de Laves retenidas a temperatura ambiente depende de la zona de la muestra considerada (Sección 4.3). La mayor proporción de estas fases se produce en aquella zona de la muestra que, durante la última hornada, no tuvo contacto con el crisol de cobre; por el contrario, la menor proporción de fases hexagonales retenidas se produjo en la zona de contacto con el crisol. Estos resultados parecen contradictorios si se tiene en cuenta que el mayor ritmo de enfriamiento del fundido se produciría en la zona de contacto con el crisol refrigerado por agua, con lo que, por lo indicado en el diagrama de fases, las fases estables a alta (C14) y media (C36) temperatura no dispondrían del tiempo necesario para transformarse totalmente a C15; y al contrario sucede con la zona donde no existe contacto con el crisol, donde el ritmo de enfriamiento es más lento y por lo tanto las fases hexagonales dispondrían de más tiempo para que pudiese completarse su transformación a fase cúbica (Thoma y colab.<sup>7</sup> obtuvieron resultados contrarios a los expuestos en este trabajo, cuando analizaban mediante XRD muestras de  $\text{NbCr}_2$  aleadas mediante el mismo método: según estos autores, la mayor proporción de fases hexagonales retenidas se producía en la zona superficial de contacto con el crisol).

Para explicar esta aparente contradicción hemos de tener en cuenta que en la muestra se origina un gradiente térmico de forma que la parte superior (sin contacto con el crisol) está sometida a temperaturas superiores a la de *liquidus* del diagrama de fases (~1950 K), y la parte inferior (con contacto con el

crisol refrigerado por agua) a temperaturas sensiblemente inferiores. Esto implica que mientras que en la parte superior se está produciendo un fundido de los materiales base, en la inferior se estaría realizando un recocido sobre una parte del compuesto aleado en la hornada anterior. En el centro de la muestra bien podría existir fase sólida y líquida. Todo esto se traduce en que al extinguir el arco eléctrico la zona superior de la muestra solidificará en fase C14 y, en las condiciones estándar de extinción del arco, esta fase no dispondrá de tiempo suficiente como para completar su transformación a fase cúbica C15 vía C36; sin embargo, en la parte inferior de la muestra, durante el minuto que dura la última hornada, las fases C14 y C36 retenidas en el material en la hornada anterior, disponen de más tiempo para que la transformación de estado sólido  $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$  se lleve a cabo en mayor medida. Por lo tanto, según la zona de la muestra considerada, no es el ritmo de enfriamiento el factor principal por el que quedan en el material diferente proporción de fases hexagonales residuales, sino que es el gradiente térmico originado por el arco eléctrico durante la fusión, el factor más importante.

Este razonamiento viene también avalado por los resultados obtenidos tras alear muestras con diferentes corrientes de arco: cuanto mayor es la corriente de arco, mayor es la proporción de fases hexagonales residuales. Efectivamente, ya se vio en el Capítulo 2, que con mayores corrientes de arco se obtenían mayores temperaturas en el fundido (Figura 2.5), por lo que cuando establecemos una corriente sobre la muestra superior a la estándar (p. ej. 80 A), se obtienen gradientes térmicos que permitirían mantener en estado líquido la práctica totalidad del material, provocando, por las razones explicadas anteriormente, una mayor retención de fases hexagonales durante su enfriamiento. Los resultados de la Tabla 4.11 y de la Tabla 4.16 son concluyentes al respecto: en la muestra aleada a 65 A la proporción de fase hexagonal retenida es de ~83%, frente los de las muestras aleadas a 80 A y a 120 A, que resultaron del ~94% y del ~97%, respectivamente, aun habiendo tomado para la muestra aleada a 120 A un mayor tiempo de extinción (20 s).

Considerando la hipótesis anterior, se puede asegurar que a temperaturas significativamente más altas que la del punto *liquidus*, únicamente quedarán retenidas fases hexagonales en las muestras. Efectivamente, utilizando una mezcla de Ar + H<sub>2</sub> como atmósfera en el horno de arco, se consiguieron altas temperaturas de fusión, especialmente, durante la aleación de la muestra ZC\_65\_H100. Atendiendo a los resultados de la Tabla 4.13 se puede comprobar que en esa muestra la proporción de fases hexagonales alcanza el 98%, correspondiendo un 86% a la fase C14 y un 12% a la C36.

De lo anterior resulta muy relevante el poder obtener en el horno de arco altas temperaturas de fusión con corrientes estándar (65 A), únicamente introduciendo en la cámara del horno una atmósfera de H<sub>2</sub> y Ar. Efectivamente,

este hecho puede ser considerado a la hora de sintetizar diferentes compuestos y fases con propósitos industriales, sin necesidad de emplear elevadas corrientes eléctricas a la hora de fundir los materiales.

Es discutible si en lo referente a la retención de fases hexagonales de Laves tiene también alguna influencia la presencia de H en el material. En principio, podría pensarse que los protones  $H^+$  que forman parte de la solución sólida intersticial, juegan un papel como defectos estructurales puntuales, que podrían impedir los mecanismos de transformación polimórfica por cizalla indicados en el Capítulo 1 (el análisis mediante TDS de las soluciones sólidas  $ZrCr_2H_x$  formadas durante la aleación bajo distintas presiones parciales de  $H_2$ , ofreció unos valores de concentración de  $x=0.0003$  y  $x=0.004$ , para las muestras *ZC\_65\_H10* y *ZC\_65\_H100*, respectivamente). Sin embargo, el hecho de que en una muestra de  $ZrCr_2$ , aleada en atmósfera de Ar y con una corriente de arco de 120 A (Tabla 4.16), queden retenidas las fases hexagonales en una proporción del 97% (83% de C14 y 14% de C36), indica que la gran proporción de fases hexagonales observada en las muestras aleadas bajo  $H_2$  respecto a las aleadas bajo condiciones estándar es consecuencia de la temperatura del proceso, y no de la concentración de hidrógeno en la solución sólida formada. Los resultados correspondientes a la muestra *ZC\_65\_H10*, en cuanto a fases hexagonales retenidas a temperatura ambiente se refiere, indican que el efecto de alea una muestra bajo una corriente de 65 A y una presión parcial de  $H_2$  de  $1 \cdot 10^3$  Pa, equivaldría a alea en atmósfera de Ar bajo una corriente de arco de 80 A.

Con los resultados anteriores podemos afirmar que siempre que el proceso de extinción de arco y el ritmo de enfriamiento sean rápidos, la temperatura de la aleación es un factor determinante a la hora de controlar la proporción de fases de Laves hexagonales retenidas en las muestras. Procesos de aleación a temperaturas significativamente superiores a la temperatura del punto de *liquidus* permiten sintetizar muestras con fase hexagonal mayoritaria con una proporción aproximada del ~97% (~84% C14 y ~13% C36), y de procesos a temperaturas ligeramente inferiores a la de ese punto, se obtendrán muestras con menor proporción de fases hexagonales, pero con una mayor presencia de fase intermedia C36.

Si, además de controlar la temperatura, se controla el tiempo de extinción del arco en la última de las hornadas consiguiendo un ritmo de enfriamiento lento (180 s), lo que equivaldría a un corto tratamiento de recocido, entonces, sintetizaríamos directamente del horno un material en el que, prácticamente, la única fase existente sea la cúbica C15 (Figura 4.6 y Tabla 4.12). Por el contrario, si se consideran ritmos de enfriamiento rápidos (tiempo de extinción de 1 s) no se modificaría la proporción de fases hexagonales retenidas respecto al ritmo marcado por tiempo de extinción estándar (Tablas 4.3 y 4.11).

De todo lo anteriormente expuesto es importante señalar que el hecho de que la transformación polimórfica  $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$  en el  $ZrCr_2$  sea lenta, va a permitir que, controlando la temperatura en la aleación y el tiempo de extinción del arco eléctrico, puedan obtener muestras con abundancias de fases de Laves bien definidas.

Por último, es necesario volver a discutir un resultado del Capítulo 3 relacionado con el tipo de atmósfera del horno de arco. Al analizar la estructura cristalográfica del óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$  con el fin de obtener un difractograma en el que los picos correspondientes a este óxido estuviesen muy bien definidos se utilizó aire a  $10^5$  Pa en una de las hornadas como atmósfera del horno.<sup>jj</sup> El difractograma de esta aleación (Figura 3.25) y su correspondiente análisis cuantitativo se indicaron en la Sección 3.4.5.1. De este análisis se obtuvo un 83% de fases hexagonales de Laves retenidas, habiéndose transformado sólo un 2% en fase cúbica C15 (el resto corresponde al óxido). Con estos resultados, si se tiene en cuenta que esta muestra se aleó bajo una corriente de arco estándar (65 A), todo hace pensar que, en este caso, no fue la temperatura sino la atmósfera del horno y concretamente el exceso de oxígeno en el material aleado, el factor clave en la retención de fases hexagonales.

## **Aditivos sobre el material base y composición de la aleación**

Antes de discutir el efecto que los aditivos (Mm) ejercen sobre la retención de fases hexagonales en muestras de  $ZrCr_2$ , es necesario recordar que la adición de Mm sobre el material base obliga a realizar las aleaciones en condiciones de corriente de arco sensiblemente superiores a la estándar. Como se comentó en la Sección 4.3.1.3.1, la intensidad mínima necesaria para fundir el material en muestras con Mm fue de 120 A, valor muy por encima de los 65 A necesarios para fundir una muestra *estándar*. Este hecho condiciona la discusión de resultados a muestras aleadas en las mismas condiciones de corriente de arco de 120 A.

El efecto que tiene el Mm sobre la retención de fases en las muestras de  $ZrCr_2$  es contrario al que ejerce la corriente de arco (temperatura)<sup>kk</sup>: mientras que elevadas corrientes de arco provocan una mayor retención de fases hexagonales en el material (Tabla 4.11), la adición de mischmetal provoca una menor retención de dichas fases, aumentando sensiblemente la proporción de fase de Laves cúbica. Los resultados obtenidos tras el análisis de caracterización mediante XRD sobre muestras de  $ZrCr_2$  aleadas con Mm, así lo confirman: en

---

<sup>jj</sup> La corriente de arco en el proceso de síntesis fue de 65 A y el tiempo de extinción de 20 s.

<sup>kk</sup> El aumento de la luminosidad del arco eléctrico y el aumento de la luminosidad en el material fundido sugieren un aumento de la temperatura.



una muestra sin Mm ( $ZrCr_2_{120}$ ) la proporción de fases hexagonales retenidas es del 97%, y en una muestra aleada con Mm ( $ZrCr_2_{mis}$ ) la proporción es del 78% (Tabla 4.16). El efecto de Mm también se deja ver sobre la retención de fase intermedia C36 ya que de la muestra sin Mm a la aleada con Mm, esta fase experimentó un aumento del 20% (la fase C14 se redujo un 39%).

El mismo tipo de efecto se ha observado al añadir Mm a muestras con composición nominal 36% at. Zr - 64% at. Cr (tipo Z36). Efectivamente, los resultados de la Tabla 4.19 indican que en estas muestras decrece la proporción de fases hexagonales retenidas respecto a una muestra del mismo tipo aleada sin aditivo (como ejemplo, en la muestra  $Z36_{120}$  la abundancia de fase cúbica es del 36%, y en la  $Z36_{mis1}$  del 66%). Al mismo tiempo, los valores de la Tabla 4.18 y de la Tabla 4.19 indican que la relación entre proporción de fase C15 y cantidad de Mm añadido en las muestras no es lineal sugiriendo un efecto de saturación.<sup>11</sup>

Un hecho destacable, también consecuencia de la adición del Mm, es la ausencia del óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$  en todas las aleaciones analizadas. El efecto es muy evidente cuando se trata de aleaciones de tipo Z36 (difractogramas de la Figura 4.12). La ausencia de los picos asociados al citado óxido en los difractogramas 4.12.b, c y d, es consistente con los resultados obtenidos del análisis de imagen mediante SEM (fotografías BSE de la Figura 3.29).

Ya fue discutido en la Sección 3.5.1 del Capítulo 3 que la formación del óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$  viene favorecida por la existencia de áreas en el material con ligera saturación de Zr. La adición de Mm hace que sus materiales base (Ce y La) absorban el oxígeno disuelto en la aleación impidiendo la formación del citado óxido. Basta con analizar los datos de la Tabla 3.13 (Capítulo 3) para comprobar que la proporción de oxígeno respecto a los materiales base del mischmetal, es significativamente superior en el Mm de las muestras  $Z36_{mis1}$  y  $Z36_{mis2}$ , que en el Mm base de partida.

Paralelamente, los resultados del análisis cuantitativo correspondiente a muestras con composición nominal 36% at. Zr – 64% at. Cr, hacen pensar que la composición afecta directamente a la proporción de fases hexagonales retenidas en el material tras el proceso de aleación. Los resultados de los difractogramas de las Figuras 4.1 y 4.13, y los de las Tablas 4.3 y 4.20, indican que las dos muestras aleadas en condiciones estándar y con distinta composición retienen las fases de Laves hexagonales en diferentes proporciones: 89% en la  $ZrCr_2$  estándar, frente a un 72% en la Z36.

Es sabido que el factor de concentración electrónica de valencia (Sección 1.2.3) afecta directamente a la estabilidad de las fases de Laves. Este factor viene dado por la expresión:

---

<sup>11</sup> En la aleación  $Z36_{mis2}$  se añadió la mitad de Mm que en las aleaciones  $Z36_{mis1}$  y  $Z36_{mis3}$ .

$$(e/a)_{\text{fasesLaves}} = \sum_i (e/a)_i \cdot (\%at.)_i$$

, en la que  $(e/a)_i$  y  $(\%at.)_i$  representan, respectivamente, el número de electrones que no forman parte de la capa de gas inerte, y la composición porcentual del  $i$ -ésimo elemento de la aleación.

Los efectos del factor electrónico de valencia sobre la estabilidad de las fases de Laves ha sido ampliamente estudiado por Zhu y colab.<sup>40</sup>, encontrando que en compuestos de tipo  $AB_2$  con factores de forma (relación de tamaños atómicos) semejantes al del  $ZrCr_2$ , para valores de  $e/a \leq 5.76$ , o bien  $7.65 \leq e/a \leq 8$ , la estructura C15 es estable; cuando  $e/a$  está comprendida en un rango entre 5.88 y 7.53, es la C14 la fase estable, y para valores comprendidos entre 7.53 y 7.65 la fase intermedia C36 podría ser la fase estable. Valores de  $e/a \geq 8$  conducirían al desorden de la aleación.

Según el diagrama de fases Zr-Cr, el rango de solubilidad del compuesto  $ZrCr_2$  se halla comprendido entre el ~31% y el ~38% at. Zr, por lo que el factor electrónico de valencia oscilaría entre 5.38 y 5.24, rango en el que la fase C15 es estable. Esto significa que tanto en muestras estequiométricas como en muestras de tipo Z36, la composición de la matriz no debería afectar a la estabilidad de las fases de Laves. Así pues, la disminución de fases hexagonales observada no puede estar relacionada con la composición nominal de las aleaciones.

Por lo tanto, habiendo descartado que la composición de las aleaciones tenga efecto alguno sobre la retención de fases hexagonales, y considerando que las muestras en las que existe menor abundancia de fases retenidas han estado aleadas con Mm (Tabla 4.19), o incorporan el óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$  (difractogramas de las Figuras 4.12.a y 4.13 y Tablas 4.19 y 4.20), podemos pensar que es la retirada de oxígeno de la matriz de las aleaciones, bien mediante su absorción por el Mm, o bien por la formación del citado óxido, el factor clave en la retención de fases hexagonales de Laves en las muestras de  $ZrCr_2$  a temperatura ambiente.

La anterior hipótesis queda reforzada al considerar que las impurezas juegan un papel ralentizador en el movimiento de las dislocaciones. Cuando una dislocación se aproxima a una o varias impurezas, por razones energéticas, dichas impurezas se situarán cerca de la línea de la dislocación, ligándose a ella, y formando la denominada “nube de impurezas” (con la nube de impurezas la dislocación se encuentra “envejecida” o “fatigada”); según transcurre el proceso, el movimiento de la dislocación se ve cada vez más impedido llegando incluso a detenerse.<sup>mmm</sup> En el sentido de lo anterior, indicar que el efecto de la

---

<sup>mmm</sup> La solidez del enlace entre la dislocación y la nube viene condicionada por el hecho de que la formación de la nube va acompañada de una disminución de energía, y por lo tanto, el desprendimiento de la dislocación a partir de la nube debe de ir acompañado de una aportación de energía.

adición de impurezas en compuestos  $AB_2$  sobre la transformación polimórfica ha sido ya investigado. Autores como Takasugi y colab.<sup>41</sup> han concluido que en muestras de  $NbCr_2^{nm}$  sustituciones con Mo, Ti y W ralentizan significativamente la cinética del proceso. El modo de “rejuvenecer” a la dislocación pasaría por aportar la necesaria energía para que su línea se libere de la nube, lo que puede conseguirse mediante activaciones térmicas. Los resultados de los recocidos a 1540 K y 3h prueban que dichos tratamientos son suficientes para activar las dislocaciones y hacer que se complete la transformación hexagonal→cúbica. Los tratamientos a 1170 K durante 20 y 168 h no fueron suficientes para completar la citada transformación (Tabla 4.8).

Por otro lado, en las muestras en las que, debido a la adición de Mm o por la formación del óxido  $Zr_3Cr_3O_{0.5}$ , existe una menor cantidad de oxígeno en su matriz ( $ZrCr_2$ ), los tratamientos de recocido a temperaturas sensiblemente inferiores a 1540 K podrían ser suficientes para activar las dislocaciones, completando la citada transformación. Por lo indicado en las Tablas 4.16 y 4.17, en una muestra con Mm recocida a 1173 K durante 3 h, se ha producido una reducción de fases hexagonales del 17%, cifra significativa si se tiene en cuenta que en una muestra estándar, sometida a un tratamiento de recocido a esa misma temperatura y 168 h de duración, la reducción fue del 7%. Si además se tienen en cuenta los resultados correspondientes a la misma muestra aleada con Mm pero sometida a un tratamiento de recocido de 1373 K, en la que sólo existe un 5% de fases hexagonales retenidas (prácticamente toda la muestra tiene estructura de Laves C15, quedando las fases hexagonales como residuales), entonces, puede concluirse que a esa temperatura se completa la transformación polimórfica. Esta conclusión final no es válida para muestras aleadas en condiciones estándar, ya que la temperatura de transformación estaba por encima de los 1373 K y en torno a los 1540 K (los resultados del análisis cuantitativo correspondientes a una muestra de tipo Z36 aleada en condiciones estándar y sometida a un tratamiento de recocido de 1373 K durante 3 h -difractograma b)1373 K de la Figura 3.27, Sección 3.4.5.1- indican que a una temperatura de 1373 K, en las muestras quedan retenidas las fases hexagonales de Laves en una proporción del 52%, lo que significa que la temperatura mínima necesaria para que se complete la transformación de fase hexagonal a cúbica es de ser superior a 1373 K; al mismo tiempo, también se probó que el recocido a 1540 K y 3h de duración es suficiente para completar totalmente dicha transformación -Figura 4.4.a y Tabla 4.8-).

Con todo lo anterior, podemos concluir que el oxígeno es un factor clave en los procesos de transformación entre fases de Laves, y que, actuando como impureza, explica la naturaleza lenta de la cinética de dichas transformaciones.

---

<sup>nm</sup> En este compuesto la transformación  $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$  es prácticamente instantánea.

#### 4.4.4.2 INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS EN LA TRANSFORMACIÓN POLIMÓRFICA C14→C36→C15.

Como se demostró en la Sección 4.4.3.4, la molienda mecánica sobre aleaciones con fase única C15 genera un notable aumento de la densidad de dislocaciones en este tipo de material. No hay razón para pensar que estos resultados no sean extrapolables a muestras de  $ZrCr_2$  de tipo *estándar*, en las que existen las tres fases de Laves. Efectivamente, los difractogramas de las muestras estándar molidas durante 10 y 30 minutos ( $ZrCr_2\_e1\_10m$  y  $ZrCr_2\_e2\_30m$ ) exhiben picos de notable anchura y marcado carácter lorenciano (Figuras 4.14.b y 4.15.b), sugiriendo cambios microestructurales respecto al tamaño y la deformación de los dominios cristalinos en dichas muestras y, por lo tanto, un aumento de la densidad de dislocaciones.

El análisis cuantitativo mediante el método Rietveld de los difractogramas de las muestras anteriores (Tabla 4.22), indica que la molienda mecánica durante 10 y 30 minutos no provoca cambios en la abundancia de fases hexagonales retenidas respecto a las muestras de partida. Esto significa que la molienda no produce efectos directos en la transformación polimórfica C14→C36→C15. Por lo tanto, de los resultados anteriores se puede afirmar que el único efecto de la molienda es cambiar la microestructura de las fases de Laves en las muestras, generando en ellas nuevos granos de menor tamaño y con mayor deformación. Si la molienda mecánica genera una mayor densidad de dislocaciones, y este tipo de defectos están relacionados con la transformación C14→C36→C15<sup>3</sup>, cabe pensar que el aumento de dislocaciones en las fases C14 y C36 (puntos de nucleación) facilitaría la formación de la fase cúbica C15 al activar de nuevo el proceso de transformación.

En una muestra obtenida directamente del horno de arco, las dislocaciones se formarían durante la solidificación de la fase C14. Estas dislocaciones facilitan la formación de la fase de media temperatura C36, posibilitando, a su vez, la formación de la fase de baja temperatura C15. Los resultados relativos a la retención de fases hexagonales y los tamaños de grano observados mediante TEM de la fase C15 en muestras estándar (ver Tabla 4.3 y Figura 4.18.c) sugieren un crecimiento de esta fase asociado a pocos puntos de nucleación y ritmo relativamente rápido.<sup>oo</sup> Por lo tanto, un aumento en la densidad de dislocaciones en las fases hexagonales (por ejemplo, mediante molienda mecánica), en principio, generaría mayor número de puntos de nucleación para la fase C15, favoreciendo la formación de dicha fase. Sin embargo, el aumento del número de dislocaciones también podría provocar

---

<sup>oo</sup> Los difractogramas XRD de la fase C15 posee picos muy estrechos sugiriendo también grandes cristales de esta fase en las muestras.

efectos contrarios, ya que una alta densidad de este tipo de defectos dificultaría su propia movilidad (baste comentar que la presencia de una dislocación anclada entorpece el movimiento de las dislocaciones cercanas a ella).

Bajo estas premisas, resulta interesante conocer qué efecto provoca sobre las transformaciones polimórficas el aumento de la densidad de dislocaciones en las muestras, una vez que son activadas de nuevo mediante tratamientos de recocido.

A la hora de discutir los efectos del recocido sobre muestras con defectos que poseen fases de Laves, se han considerado las aleadas bajo atmósfera con presión parcial de  $H_2$  y las sometidas a molienda mecánica.

### **Muestras aleadas con atmósfera de Ar + $H_2$**

Los resultados de las Tablas 4.13 y 4.23 indican que en muestras aleadas bajo atmósfera de  $Ar+H_2$  los tratamientos de recocido a 1173 K durante 20 h no afectan a la proporción total de fases hexagonales retenidas en las muestras. Un hecho destacable es que en este tipo de aleaciones, al contrario que en las estándar, el tratamiento de recocido tampoco ha sido suficiente para modificar la proporción entre las dos fases hexagonales retenidas. En principio, este resultado podría ser consistente con la hipótesis de que tras alear con atmósfera de  $H_2$  se hayan generado mayor número de dislocaciones en los cristales lo que, por las razones explicadas en la sección anterior, impedirían el proceso de transformación polimórfica. Sin embargo, también habría que considerar el papel ralentizador sobre las dislocaciones que jugaría el oxígeno aportado al material durante el tratamiento de recocido.

Conviene discutir los resultados publicados por Bulyk y colab.<sup>42</sup>, en los que mediante experimentos HDDR<sup>pp</sup>, bajo condiciones muy diferentes a las de nuestros tratamientos de hidrogenación, dichos autores probaron que en muestras  $ZrCr_2$  previamente hidrogenadas, podían conseguir completar la transformación de la fase C14 hasta la fase C15 a temperaturas en torno a los 1173 K. En estos experimentos, los citados autores partieron de una muestra de  $ZrCr_2$  aleada en horno de arco bajo atmósfera de Ar; posteriormente, la muestra fue sometida a un tratamiento de recocido a 1223 K y 90 min, bajo una presión inicial de hidrógeno de 5 Mpa; después, de decrecer la presión hasta  $\sim 10^{-2}$  Pa, se mantuvo la muestra a la misma temperatura durante 120 min; finalmente, se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Tentativamente, estos resultados también pueden ser explicados en base a la desaparición de oxígeno en la matriz de las muestras de  $ZrCr_2$ : durante el proceso de *desproporción* el O de las muestras se recombinaría con el Zr

---

<sup>pp</sup> *Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination.*

segregado, evitando que pueda pasar de nuevo a la matriz de  $\text{ZrCr}_2$  y favoreciendo la transformación  $\text{C14} \rightarrow \text{C15}$ .

## **Muestras molidas**

Ya fue comentado anteriormente (Sección 4.4.3.2) que la molienda mecánica no afecta a la proporción de fases de Laves hexagonales retenidas en el material de partida, sin embargo, sí ejerce un efecto significativo en la microestructura de las muestras, generando un aumento en el número de dislocaciones.

De la interpretación de los difractogramas de las Figuras 4.14.c y 4.15.c puede concluirse que sobre muestras molidas durante 10 y 30 minutos, los tratamientos de recocido a 1173 K y 3 h son insuficientes para completar la transformación polimórfica en ambas muestras. Las intensidades relativas de los picos característicos de las fases hexagonales de dichos difractogramas indican que estos tratamientos apenas modifican la proporción de fases hexagonales. Los tratamientos de recocido de 1173 K y 20 h tampoco provocan cambios de abundancia de las fases de Laves sobre las muestras molidas (véanse las intensidades relativas de las fases hexagonales de los difractogramas de la Figura 4.16).

Estos resultados vuelven a ser consistentes con la hipótesis de que el aumento de dislocaciones en el material podría ser una causa que impide o limita la transformación polimórfica. Sin embargo, de nuevo hay que tener en cuenta el papel que juega el oxígeno presente en la matriz de las muestras, como consecuencia de los procesos de molienda y tratamientos de recocido, en la citada transformación.

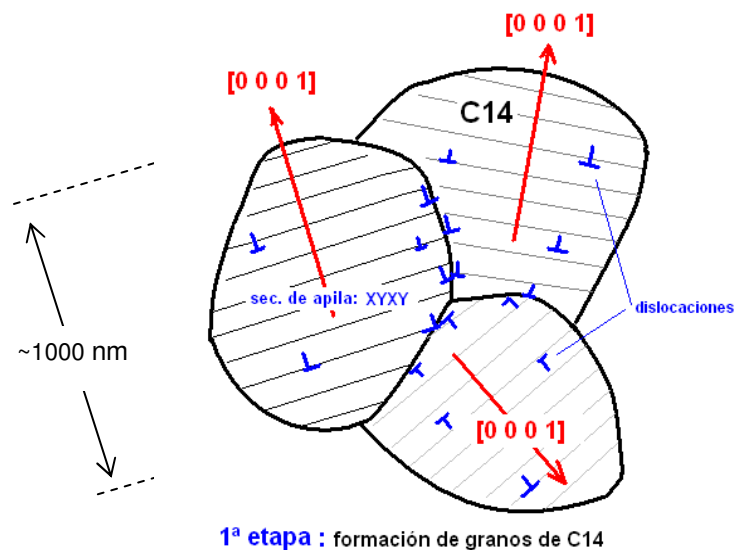
### **4.4.4.3 MODELO DE GÉNESIS Y DESARROLLO DE LA TRANSFORMACIÓN POLIMÓRFICA $\text{C14} \rightarrow \text{C36} \rightarrow \text{C15}$**

Los resultados y discusión de los apartados anteriores nos han llevado a proponer un modelo de la génesis y desarrollo de la transformación polimórfica  $\text{C14} \rightarrow \text{C36} \rightarrow \text{C15}$ , basado en los procesos de nucleación y crecimiento de las tres fases de Laves durante la síntesis de las muestras en el horno de arco y posteriores tratamientos de recocido.

El modelo propuesto consiste en la consecución de cinco etapas diferentes, en las que únicamente se ha considerado el movimiento de dislocaciones parciales mediante el mecanismo sincrónico de cizalla como el causante de las transformaciones. La cinética de dichas transformaciones vendría condicionada principalmente por las impurezas, concretamente, átomos de O, aunque también podría considerarse el efecto debido al aumento de la densidad de dislocaciones en el material.

### 1ª etapa: FORMACIÓN DE GRANOS DE FASE C14

- Desde la interfase líquido-sólido (línea L-S del diagrama de fases, ~1946 K), a medida que desciende la temperatura comienzan a formarse los primeros granos de fase hexagonal C14 (secuencia de apilamiento XYXY...).
- Considerando la Figura 4.29.a y las anchuras de los picos de la fase C14 pertenecientes a difractogramas de muestras estándar (Figura 4.1), el crecimiento de esta fase se produciría a partir de pocos puntos de nucleación y a un ritmo relativamente alto (granos de ~1000 nm).
- Según continúa el proceso de solidificación los granos irán creciendo, y en zonas de alta energía, como es el caso de las fronteras de grano, surgirán dislocaciones parciales de tipo Shockley. Estas dislocaciones tienen capacidad para desplazarse través del plano basal (0 0 0 1) de la estructura C14, generando a su paso multitud de defectos de apilamiento (Figura 4.29).
- La Figura 4.65 indica de modo gráfico los tres pasos anteriores.



**Figura 4.65:** Esquema de la formación de granos con fase C14. A partir de ahora, los cristales de fase C14 se representarán mediante el interlineado indicado en los granos de esta figura. Así mismo, el interlineado también representa el plano basal de la estructura.

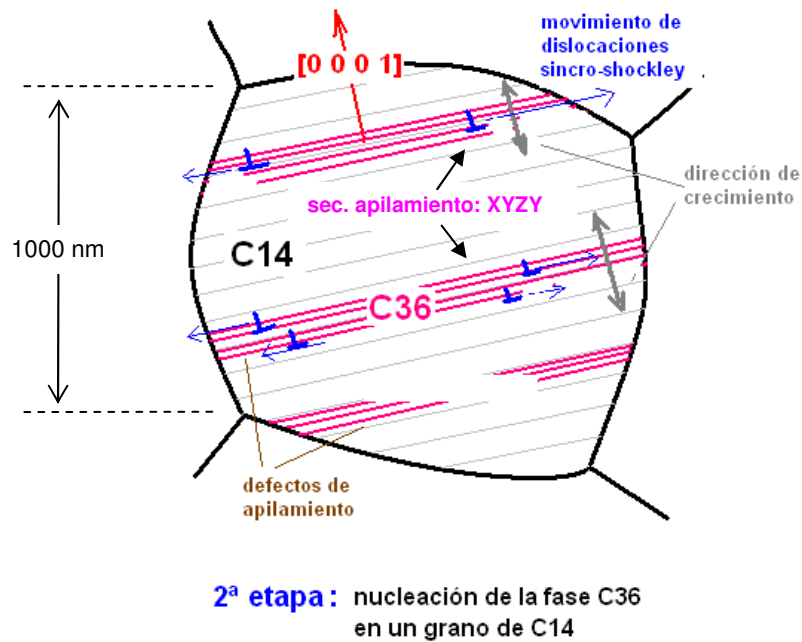
## 2ª etapa: NUCLEACIÓN DE GRANOS DE FASE C36

- A temperaturas inferiores a 1913 K, 33 K por debajo de la temperatura de interfase líquido-sólido, razones energéticas obligan a un nuevo reordenamiento atómico en la estructura primaria, que se traduce en un cambio de secuencia en las tetracapas que forman dicha estructura. Este cambio sólo es posible mediante un complejo proceso sincrónico de cizalla en el que intervienen dislocaciones parciales de tipo *synchroshockley*. El movimiento de las dislocaciones que provoca el cambio de secuencia en las tetracapas atómicas se ejecuta a través del plano basal de la fase primaria C14, transformándola en otra de menor energía libre denominada C36. La nueva secuencia periódica para esta nueva estructura es: XYZY.
- Según la imagen de campo claro de Figura 4.18.a y por las anchuras de los picos de la fase C36 correspondientes a difractogramas de muestras estándar (Figura 4.1), el crecimiento de la fase C36 también se produciría a partir de pocos puntos de nucleación.
- Las impurezas presentes en el material, principalmente el O proveniente de la solución sólida  $\alpha\text{Zr(O)}$ , ralentizan, llegando a paralizar en algunos casos, el movimiento de las dislocaciones. Con estas limitaciones, al ritmo de enfriamiento establecido, no todas las dislocaciones tienen el tiempo suficiente como para completar la transformación C14→C36, quedando retenida una considerable cantidad de fase C14 en el material<sup>99</sup>.
- Al igual que la fase C14, los granos con fase C36 poseen un tamaño considerable, a la vez que exhiben alta densidad de defectos de apilamiento (imágenes TEM de las Figuras 4.18.a y 4.20). Los defectos de apilamiento exhiben la misma orientación cristalográfica que los observados en la fase C14, es decir,  $[0\ 0\ 0\ 1]$ .
- La Figura 4.66 representa a un grano con fase C14 en el que el movimiento de dislocaciones de tipo *synchroshockley* ha propiciado cambios de secuencias de apilamiento generando la fase hexagonal de doble parámetro C36 (rayado de color rosa). La zona sin rayado del grano indica que en ella todavía no se ha completado la transformación C14→C36. En muestras de TaCr<sub>2</sub> Kumar y colab.<sup>2</sup> han obtenido magníficas imágenes BF mediante TEM de este proceso.

---

<sup>99</sup> Es interesante recordar que el rango de estabilidad de la fase C36 es de sólo 67 K.



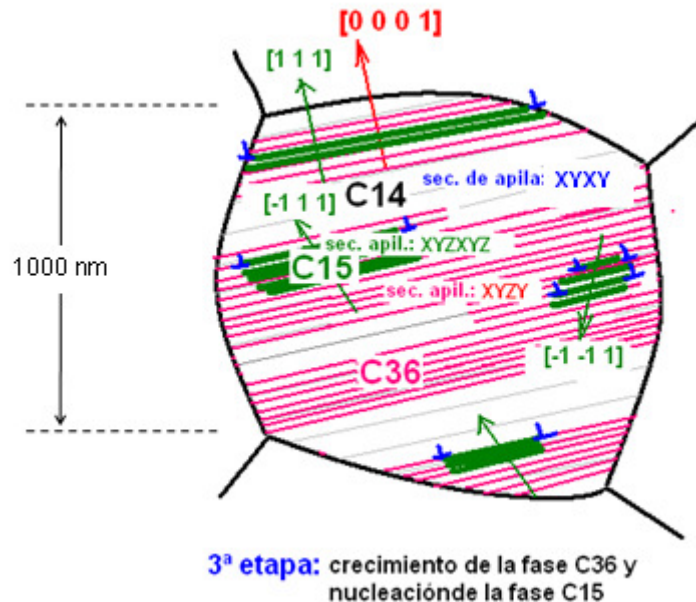


**Figura 4.66:** Esquema de la formación de granos con fase de Laves C36 (interlineado de color rosa). De completarse el proceso de transformación C14→C36, todo el grano quedaría ocupado por esta última fase.

### 3ª etapa: CRECIMIENTO DE LA FASE C36 Y COMIENZO DE LA NUCLEACIÓN DE LA FASE C15

- Según continúa enfriándose la muestra, y dentro del rango de temperaturas donde la fase C36 es estable, en las zonas en las que el movimiento de dislocaciones no está impedido se irá completando la transformación C14→C36. En las zonas donde se anclaron las dislocaciones (presencia de impurezas u otro tipo de defectos) ya no se dispone de energía suficiente como para volverlas a activar, por lo que la fase C14 queda definitivamente retenida en la muestra.
- Por debajo de 1846 K, y también por motivos energéticos, a partir de la fase C36, y en la dirección de su plano basal, se producirá un nuevo reordenamiento atómico hacia una estructura de menor energía, implicando un cambio de posición de las tetracapasa atómicas según la secuencia XYZ ... En este cambio, las dislocaciones *synchroshockley* vuelven a jugar un importante papel. La nueva estructura generada es cúbica y se denomina fase de Laves C15. Esta fase crece según la familia de direcciones  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ .

- A temperaturas ligeramente inferiores a la de transformación  $C36 \rightarrow C15$ , coexistirían entonces, las tres fases de Laves en el material. La Figura 4.67 representa el estado de un grano cristalino tras esta tercera etapa. En esta figura la fase C15 está caracterizada mediante bandas de color verde.



**Figura 4.66:** Esquema de la formación de granos con fase C36. En el grano coexisten las tres fases de Laves. La nueva fase C15 está representada por anchas bandas de color verde.

#### 4ª etapa: CRECIMIENTO DE LA FASE C15

- A temperaturas inferiores a la de transformación  $C36 \rightarrow C15$ , la fase hexagonal debería completar la transformación a C15, sin embargo, por las razones ya comentadas relacionadas con los defectos e impurezas, muchas de las dislocaciones *synchroshockley* que se deslizan en el plano basal de la fase C36 quedan ancladas y, por lo tanto, también queda paralizada la transformación.
- En las zonas del cristal donde comenzaron a aparecer núcleos C15, la transformación seguirá su curso generándose granos de grandes dimensiones (Figuras 4.18 y 4.26). Los diferentes granos de C15 pueden acoplar mediante juntas o interfases de tipo macla (Figura 4.18.b). Estas maclas son generalmente del tipo  $\Sigma 3\{1\ 1\ 1\}_1/\{1\ 1\ 1\}_2$ , y orientaciones  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle \mid 70.53^\circ$ , o las equivalentes, del tipo  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle / \langle 1\ 1\ 4 \rangle \mid 70.53^\circ$ .
- Aunque el efecto de micromaclado en la fase C15 no ha sido observado en muestras de  $ZrCr_2$  sin recocer, hay que admitir la

posibilidad de que este defecto exista en este tipo de muestras (en la muestra Z85 fue observado micromaclado –Figura 4.34.c-).

- A temperaturas más bajas a la de transformación ya no existe suficiente energía térmica para que las dislocaciones puedan continuar su movimiento, y, por lo tanto, en muchos granos de  $\text{ZrCr}_2$ , además de la fase C15, estarán presentes fases hexagonales de Laves.

Las etapas anteriormente descritas completan el proceso de síntesis en horno de arco de las muestras.

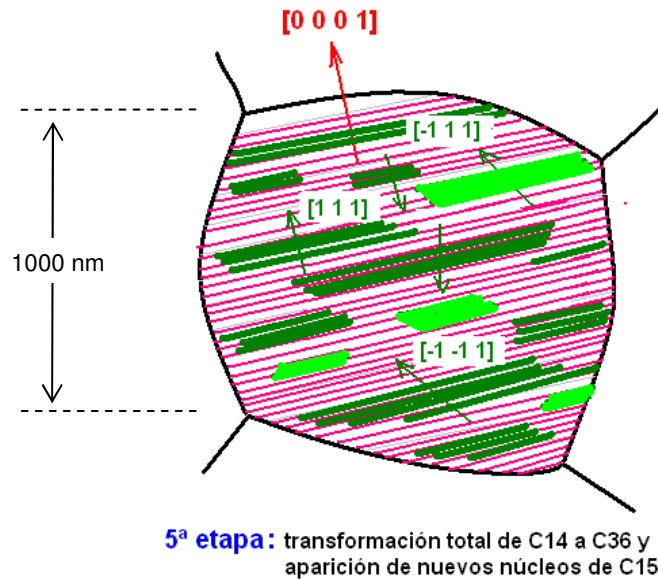
Si las muestras tienen una composición nominal rica en Zr (Z36) o son aleadas con Mm, el oxígeno presente en los materiales base pasa a asociarse con ellos, principalmente como óxido del tipo  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_{0.5}$ , o como óxidos de los componentes del Mm. Esto se traduce en una eliminación de oxígeno de la matriz de las muestras, lo que facilitará que las dislocaciones parciales, causantes de la transformación polimórfica, dispongan de una mayor movilidad a la hora de realizar sus movimientos, mejorando la cinética de dicha transformación. Aun con todo ello, en las muestras aleadas en horno de arco siempre quedará retenida una proporción significativa de fases hexagonales. Para completar totalmente la transformación se requiere una energía que active de nuevo las dislocaciones ancladas. La temperatura umbral para esta activación dependerá del tipo de muestra: 1373 K para aleaciones con Mm, y en torno a los 1540 K para muestras aleadas sin este aditivo.

La etapa que se detalla a continuación describe cómo los tratamientos de recocido logran completar el proceso de transformación.

#### **5ª etapa: RECOCIDO A 1540 K Y 3 h. TRANSFORMACIÓN TOTAL A FASE DE LAVES C15. MICROMACLADO**

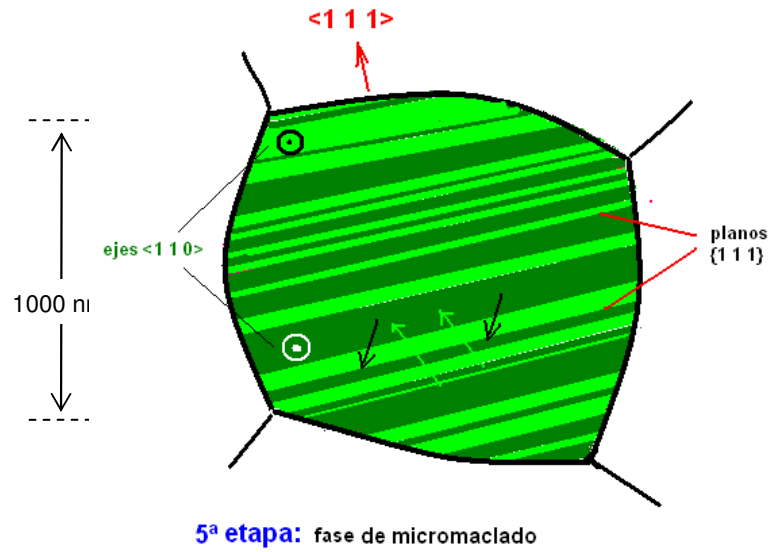
- Cuando la muestra es sometida a un tratamiento de recocido de homogenización a temperaturas en torno a 1540 K, las dislocaciones que habían quedado ancladas debido a impurezas y defectos vuelven a disponer de energía y tiempo suficiente para desplazarse libremente. Los cristales con fase C14 retenidos en el material comienzan a transformarse a C36, y según esta fase va creciendo, por las razones energéticas ya comentadas (a 1540 K la fase estable es la C15), se irá transformando en fase cúbica C15.
- Con el transcurso del tiempo y manteniendo la temperatura de 1540 K, se completará la transformación  $\text{C14} \rightarrow \text{C36}$ . Los granos C15 crecerán aleatoriamente en diferentes puntos sobre planos (0 0 0 1) de la fase C36 según las cuatro direcciones de la familia  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ .

- Los nuevos granos de fase C15 acoplarán entre ellos mayoritariamente, mediante fronteras de tipo macla ya que este tipo de interfase es energéticamente la más favorable.
- La Figura 4.68 representa de modo gráfico esta primera fase del tratamiento de recocido.



**Figura 4.68:** Esquema de la formación de granos con fase C36 y nucleación de la fase C15.

- Según se completa la transformación  $C36 \rightarrow C15$ , la nueva fase presenta efecto de micromaclado, según las direcciones  $\{1\ 1\ 1\} \langle 1\ 1\ 2 \rangle$  (Figuras 4.27 y 4.61).
- La Figura 4.69 representa a modo gráfico cómo queda finalmente la microestructura de un grano con fase C15 después del tratamiento de recocido de homogenización.



**Figura 4.69:** Esquema final de la formación de granos con fase C15 con presencia de micromaclado. Las bandas con diferente tonalidad de color verde representan a la misma estructura C15 pero según diferentes direcciones cristalográficas  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ .

## 4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> Bewlay, B.P., Sutliff, J.A., Jackson, M.R., Lipssit, H.A., *Acta Metall Mater.*, 28, (1994), 69.
- <sup>2</sup> Kumar, K. S., Hazzledine, P. M., *Intermetallics*, 12, (2004), 763-770.
- <sup>3</sup> Hazzledine, P. M., in Yoo, M.H., Wuttig, M., editors. *Twinning in Advanced Materials*. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, (1994), 403.
- <sup>4</sup> Kanazawa, S., Kaneno, Y., Inoue, H., Kim, W.- Y., Takasugi, T., *Intermetallics*, 10, (2002), 783-792.
- <sup>5</sup> Sun J., and Jiang, B., *Phil. Mag.* 84 3133 (2004).
- <sup>6</sup> Rodriguez Carvajal, J., *Phys. B*, 192, (1993), 55.
- <sup>7</sup> Thoma, D. J., Perepezko, J. H., *Mater. Sci. Engng., A*, 156, (1992), 97.
- <sup>8</sup> Bodega, J., Garcés, G., Leardini, F., Ares, J.R., Fernández, J.F., Adeva P., Sánchez, C., *Intermetallics*, 18, (2010), 1099-1101.
- <sup>9</sup> McMullough, J.D., Trueblood, K.N., *Acta Crystallogr.*, 12, (1959), 507.
- <sup>10</sup> Zhou, O., Yao, Q., Sun, J., and Smith, D. J., *Philosophical Magazine Letters*, Vol 86, nº 6, (2006), 347-354.
- <sup>11</sup> Kumar, K.S., Pang, L., Horton, J. A., Liu, C. T., *Intermetallics*, 11, (2003), 677-685.
- <sup>12</sup> Meng, X. Y., and Northwood, D. O., *Metallography*, 18, (1985), 183.
- <sup>13</sup> Allen, C.W., Delavignette, P., and Amelinckx, S., *Phys. Status Solidi, A*, (9), (1972), 237.
- <sup>14</sup> Langford, J. I., and Louër, D., *Rep. Prog. Phys.*, 59, (1996), 131-234.
- <sup>15</sup> Ghosh, J., Chattopadhyay, S. K., Meikap, A. K., Chatterjee S. K., and Pradhan, S. K., *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, (9) A, (2005), 6678-6682.

- 
- <sup>16</sup> Marinkovic, B, Ribeiro de Avillez, R., Saavedra, A., Cosme Rizzo, F., *Materials Research*, 4, (2), (2001), 71-76.
- <sup>17</sup> Delhez, R., De Keijser, Th. H., & Mittemeijer, E. J., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 312, (1982), 1-16.
- <sup>18</sup> Penney, J., Hoff, W. D., and Kitchingman, W. J., *Brit. J. Appl. Phys.*, (J. Phys. D), Ser. 2, Vol. 1, (1968), 1645-1647.
- <sup>19</sup> Williamson, G. K., and Hall, W. H., *Acta Metall*, 1, (1953), 22-31.
- <sup>20</sup> Langford J. I., *Accuray in Powder Diffraction*, Ed. E. Prince and J. K. Stalic, NIST Spec. Pub. No. 846 (Gaithersburg MA: US Dept. of Commerce), (1992), 110-26.
- <sup>21</sup> Makiv, V. Ya., and Burnashova, V. V., *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 9, (1970), 998-1002.
- <sup>22</sup> Suprunenko, P. A., Makiv, V. Ya., and Tavetkova, T. M., *Russian Metallurgy*, 1, (1984), 207-210.
- <sup>23</sup> Pet'kov, V. V., Prima, S. B., Tret'jachenko, L. A., and Kocerzhinskij, Ju. A., *Metallofizika*, 46, (1973), 80-84.
- <sup>24</sup> Lewis, D., and Northwood, D. O., *Brit. J. Appl. Phys.*, D, Ser. 2, Vol. 2, (1969), 21-26.
- <sup>25</sup> Chatterjee, S. K., and Sen Gupta, S. P., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 5, (1972), 609-612.
- <sup>26</sup> Lucks, L., Lamparter, P., and Mittemeijer, E. J., *J. Appl. Cryst.*, 37, (2004), 300-311.
- <sup>27</sup> Balzar, D., *J. Apply. Cryst.*, 25, (1992), 559-570.
- <sup>28</sup> Shoening, E. R. L., *Acta Crystallogr.*, 18, (1965), 975-976.
- <sup>29</sup> Kimura, Y., Luzzi, D. E., Pope, D. P., *Materials Science and Engineering, A*, 329-331, (2002), 241-248.
- <sup>30</sup> Kumar, K.S., Pang, L., Liu, C. T., Horton, J., *Acta Mater.*, 48, (2000), 911-923.

- 
- <sup>31</sup> Edington, J. W., INTERPRETATION OF TRANSMISSION ELECTRON MICROGRAPHS, Practical Electron Microscopy in Materials Science, Edited by MacMillan, Philips Technical Library, (1975).
- <sup>32</sup> Pope, D. P., and Chu, F., Philosophical Magazine A, 69, (3), (1994), 409-420.
- <sup>33</sup> Chisholm, M. F., Kumar, S., Hazzledine. P., Science, 307, (2005).
- <sup>34</sup> Wang, J., Huang, H., Applied Physics Letters, 85, 24, (2004), 5983-5985.
- <sup>35</sup> Berkum, J. G. M., Van Vermeulen, A. C., Delhez, R., De Keijser, Th. H., & Mittemeijer, E. J., Acta Cryst., 52, (A), (1996), 730-747.
- <sup>36</sup> Ungár, T., Gubicza, J., Ribárik, G., and Borbély, A., Journal of Applied Crystallography, 34, (2001), 298-310.
- <sup>37</sup> Williamson, G. K., & Smallman, R. E., Philos. Mag., 1, (1956), 34-46.
- <sup>38</sup> Smallman, R. E., & Westmacott, K. H., Philos. Mag., 2, (1957), 669-683.
- <sup>39</sup> Rothman, R. L., and Cohen, J. B., J. Appl. Phys., 42, (1971), 971-979.
- <sup>40</sup> Zhu, J. H., Liaw, P. K., Liu, C. T., Materials Science and Engineering, A239-240, (1997), 260-264.
- <sup>41</sup> Takasugi, K., Yoshida, M., J. Mater. Res., 13, (1998), 2505.
- <sup>42</sup> Bulyk, I. I., Basaraba, Yu. B., Trostianchyn, A. M., Journal of Alloys and Compounds, 367, (2004), 283-288.



## **CAPÍTULO 5**

### **CAPACIDAD DE ABSORCIÓN Y ESTABILIDAD TERMODINÁMICA DE HIDRUROS $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$ BASADOS EN FASES DE LAVES**

## **ESTRUCTURA DEL CAPÍTULO**

### **5.1 INTRODUCCIÓN**

### **5.2 RESULTADOS**

#### **5.2.1 SINTESIS DE FASES. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

#### **5.2.2 HIDRUROS BASADOS EN FASES DE LAVES. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN**

##### **5.2.2.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL**

##### **5.2.2.2 FORMACIÓN DE HIDRUROS $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$ BASADOS EN LAS FASES DE LAVES HEXAGONAL Y CÚBICA**

##### **5.2.2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS HIDRUROS**

### **5.3 TERMODINÁMICA DE LOS HIDRUROS $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$ . EL SISTEMA $\text{ZrCr}_2\text{-H}$**

### **5.4 DISCUSIÓN**

#### **5.4.1 VARIACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED CON LA CONCENTRACIÓN EN LAS FASES DE LAVES**

#### **5.4.2 PRESIÓN DE DISOCIACIÓN Y ESTABILIDAD DE LOS HIDRUROS BASADOS EN FASES DE LAVES**

### **5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## 5.1 INTRODUCCIÓN

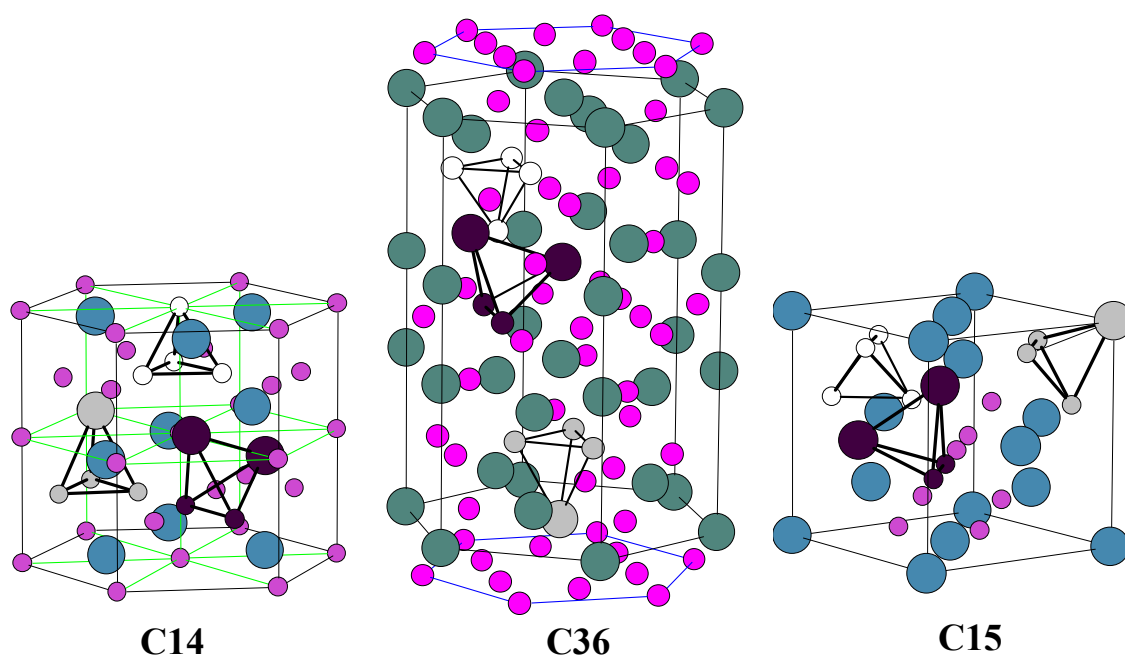
Una de las características más destacables de los compuestos intermetálicos de tipo  $AB_2$  son sus buenas propiedades para la acumulación de  $H_2$  (en particular los compuestos  $ZrM_2$ , con  $M = V, Cr, Mn$ ). Los compuestos con fases de Laves poseen una gran variedad y número de huecos intersticiales con energías de enlace adecuadas para acomodar átomos de  $H$ .<sup>1,2,3</sup> La alta difusividad y solubilidad del hidrógeno en dichas fases facilitan la formación y descomposición de hidruros  $AB_2H_x$ , llegando a alcanzar altos valores de concentración y en condiciones de temperatura y presión cercanas a la estándar.<sup>2,4</sup> Además de poseer buenas propiedades para la acumulación de hidrógeno, los compuestos  $AB_2$  también están siendo utilizados como electrodos negativos en baterías Ni-MH.<sup>5,6,7,8</sup>

Todos los huecos intersticiales disponibles para el hidrógeno en las fases de Laves son de tipo tetraédrico y se diferencian según tres configuraciones diferentes de los átomos A y B: el hueco  $A_2B_2$ , denominado también de tipo *g*, está formado por dos átomos A y dos B; el hueco  $A_1B_3$  (tipo *e*) está formado por un átomo A y tres B; y el  $B_4$  (tipo *b*) que está formado por cuatro átomos B. En las fases de Laves existen 17 huecos tetraédricos por fórmula unidad ( $AB_2$ ). De ellos, 12 son del tipo *g*, 4 del tipo *e* y 1 del tipo *b*. En la estructura C15, los átomos A o B de cada tipo de hueco intersticial son localmente equivalentes, hecho que no ocurre con las estructuras hexagonales donde los doce huecos  $A_2B_2$  y los cuatro huecos  $A_1B_3$  pueden ser agrupados en seis  $A_2B_2(l)$ , tres  $A_2B_2(k_2)$ , 1.5  $A_2B_2(h_2)$ , 1.5  $A_2B_2(h_1)$ , uno  $A_1B_3(f)$ , y tres  $A_1B_3(k_1)$ .<sup>9</sup> Considerando que la celda primitiva de la estructura C15 contiene seis átomos (dos fórmulas unidad), el número de huecos intersticiales para esta estructura será de 34. Las estructuras hexagonales C14 y C36 contienen 12 y 24 átomos en la celda primitiva, por lo que en ellas se dan 68 y 136 huecos intersticiales, respectivamente.

La Figura 5.1 indica la distribución atómica en las fases de Laves C14, C36 y C15, y los tres tipos de huecos tetraédricos disponibles para el hidrógeno en cada una de ellas. Los huecos *g* están representados por átomos en color negro, los *e* por átomos en color gris claro, y los huecos *b* por átomos en color blanco.

Con todo lo anterior, la máxima ocupación de H en las fases de Laves sería de 17 átomos de H por fórmula unidad. Sin embargo, en la práctica, raras veces esta ocupación sobrepasa el valor de 7, y es que, tanto factores de tipo geométrico como electrónico limitan la ocupación de los intersticios.<sup>10,11</sup> En términos generales, puede decirse que los átomos de H tienden a ocupar los huecos intersticiales mayores (tipo *g*), sin embargo, esto no es siempre una regla válida: en determinados compuestos, como es el caso del  $ZrMn_2$ , existe una

ocupación preferencial del H hacia los sitios *e* debido a que, en este caso, los huecos *e* y *g* son energéticamente equivalentes.<sup>12</sup>



**Figura 5.1:** Representación de los diferentes tipos de huecos tetraédricos en las tres fases de Laves:  $A_2B_2$  (átomos de color negro);  $A_1B_3$  (átomos de color gris);  $B_4$  (átomos de color blanco).

En un completo estudio sobre los factores limitantes de la ocupación de H en las fases de Laves, Westlake<sup>13</sup> estableció los dos criterios siguientes: para que un átomo de H pueda situarse en un hueco tetraédrico, el radio mínimo del intersticio según un modelo de esferas duras, debería de ser superior a 0.04 nm; y la distancia entre los átomos de hidrógeno, por motivos repulsivos, debería ser superior a 0.21 nm. Asumiendo ambos criterios, puede afirmarse que en la mayoría de los hidruros  $AB_2H_x$ , para bajos valores de concentración de hidrógeno, sólo los huecos intersticiales de tipo *g* pueden ser ocupados, y según aumenta la concentración, aumentaría la ocupación parcial de los huecos de tipo *e*. Altos valores de concentración serían imposibles ya que se violarían los criterios de Westlake.<sup>3</sup> Bajo estas premisas, las fases de Laves C14 y C15 pueden absorber hasta 6.3 y 6 átomos de H por fórmula unidad, respectivamente.<sup>6,9</sup>

La capacidad de absorción de H del  $ZrCr_2$  ha sido estudiada por varios autores<sup>1,2,14,15,16</sup>. En sus trabajos señalan para este compuesto una máxima capacidad de almacenamiento en torno a 3 átomos de H por fórmula unidad, si

bein, las evidencias experimentales indican que la capacidad de acumulación del  $\text{ZrCr}_2$  está en torno a 3.8 átomos de H/f.u.<sup>a</sup>

También ha sido estudiada durante las últimas décadas la estabilidad termodinámica de los hidruros  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$ ,<sup>1,17,18,19,20</sup> habiéndose demostrado que poseen la estabilidad óptima para ser utilizados en condiciones de presión y temperatura cercanas a la estándar.

Debido a estas buenas propiedades y a la rápida difusión del H en este compuesto intermetálico, el  $\text{ZrCr}_2$  también puede jugar un importante papel como catalizador en conglomerados<sup>a</sup> de materiales ligeros con alta capacidad de acumulación como es el caso del Mg.<sup>21,22</sup>

Con todo ello, el  $\text{ZrCr}_2$  no posee mejores propiedades de acumulación y termodinámicas que otros compuestos más baratos y ligeros. Sin embargo, el hecho de que presente polimorfismo resulta interesante a la hora de analizar la dependencia entre la estructura cristalina, concretamente las fases de Laves hexagonales C14 y C36, y cúbica C15, con las propiedades de absorción y termodinámicas de sus respectivos hidruros.<sup>23</sup> Esto es, en definitiva, el objetivo de este último capítulo de Tesis (hasta donde nosotros conocemos, hay muy pocos estudios en los que se haya considerado separadamente las fases de Laves hexagonal y cúbica a la hora de determinar la estabilidad de los hidruros  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$ <sup>17</sup>. Además, existen dudas objetivas respecto a la identificación de las fases de Laves que se hacen en dichos estudios ya que toman un rango de estabilidad para las fases C14 y C15 actualmente no aceptado, sin considerar en ningún caso la variedad polimórfica de Laves C36).

## 5.2 RESULTADOS

### 5.2.1 SINTESIS DE FASES. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Como ha sido probado en el Capítulo 4 de esta Tesis Doctoral, en muestras de  $\text{ZrCr}_2$  aleadas en horno de arco coexisten las tres fases de Laves C14, C36 y C15, termodinámicamente estables a alta, intermedia y baja temperatura, respectivamente. Estas fases aparecen en diferentes proporciones en las muestras dependiendo de diferentes factores.<sup>b</sup>

---

<sup>a</sup> Este valor puede ser considerado alto, pero bajo el punto de vista de la capacidad de acumulación por unidad de masa de material acumulador (~1.8%) no podría decirse lo mismo. Metales ligeros como el Mg llegan a alcanzar cifras entorno al ~7.6%. Sin embargo, para que el  $\text{MgH}_2$  pueda ser utilizado en aplicaciones prácticas se necesita superar dos serias dificultades, una de ellas es su alta estabilidad termodinámica, y la otra, su pobre comportamiento cinético en los procesos de absorción y desorción.

<sup>b</sup> En el Capítulo 4 se analizaron factores como la temperatura de la aleación, el tiempo de extinción del arco eléctrico, la atmósfera del horno de arco, etc.

A la hora de estudiar las propiedades de acumulación y termodinámicas de los hidruros  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  basados en las fases hexagonales (C14/C36) y cúbica (C15) de Laves, se sintetizaron muestras según dos de los métodos expuestos en dicho Capítulo 4. La fase hexagonal se obtuvo aleando una muestra de  $\text{ZrCr}_2$  en el horno de arco bajo una corriente de 80 A, y un tiempo de extinción de ~1 s (muestra *ZC\_80\_1*). La fase cúbica C15 se obtuvo tras realizar un recocido de 1540 K y 3 h a una muestra de  $\text{ZrCr}_2$  aleada bajo condiciones estándar (muestra del tipo *ZrCr<sub>2</sub>\_1540\_3*).

Para una mayor claridad, a partir de aquí, la muestra obtenida directamente del horno de arco (aleada a 80 A) se denominará *hexagonal*, ya que está formada mayoritariamente por una mezcla de fases C14 y C36. La obtenida después del tratamiento de recocido se denominará *cúbica* ya que sólo posee fase cúbica C15.

Las dos muestras se caracterizaron mediante SEM, EDX y XRD. El análisis SEM de imagen (SE y BSE) indicó que ambas poseían similar morfología, caracterizada por multitud de grietas y microporos, aunque con mayor presencia en la aleación sin recocer. En ninguna de las aleaciones se detectaron partículas o fases diferentes a la matriz ( $\text{ZrCr}_2$ ) que no fuesen los típicos crecimientos dendríticos de alto contenido en Zr ya descritos y analizados en el Capítulo 3. Los resultados de caracterización mediante EDX de estas dos aleaciones se indican en las Tabla 5.1. El difractograma de la muestra *cúbica* es equivalente al de la Figura 4.4.a, y el de la *hexagonal* está representado en la Figura 4.5.b, ambos del Capítulo 4. Los resultados del análisis cuantitativo mediante el método Rietveld se indican en la Tabla 5.2.

compuesto	HEXAGONAL		CÚBICA	
	Zr (% at.)	Cr (% at.)	Zr (% at.)	Cr (% at.)
$\text{ZrCr}_2$ (matriz)	33.9 (8)	66.1 (8)	33.8 (8)	66.2 (8)

**Tabla 5.1:** Composición de Zr y Cr en las muestras *hexagonal* y *cúbica*.

muestra	fase de Laves	(% peso)	param. red (nm)	$R_B$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
hexagonal	C14 ( $P6_3/mmc$ )	54 (2)	$a = 0.5111$ (1) $c = 0.8277$ (1)	11.2			
	C36 ( $P6_3/mmc$ )	40 (2)	$a = 0.5106$ (3) $c = 1.6603$ (9)	14.8	7.09	5.62	1.16
	C15 ( $Fd\bar{3}m$ )	6 (3)	$a = 0.7211$ (1)	14.2			
cúbica	C15 ( $Fd\bar{3}m$ )	100 (2)	$a = 0.7207$ (1)	9.33	14.0	11.3	1.85

**Tabla 5.2:** Resultados del análisis cuantitativo mediante el método Rietveld de las aleaciones *hexagonal* y *cúbica*.

Según lo indicado en la Tabla 5.2, la muestra hexagonal posee un 94% de fases hexagonales (54% de C14 y 40% de C36) y un 6% de fase C15. La muestra *cúbica* únicamente está formada por fase de Laves C15.

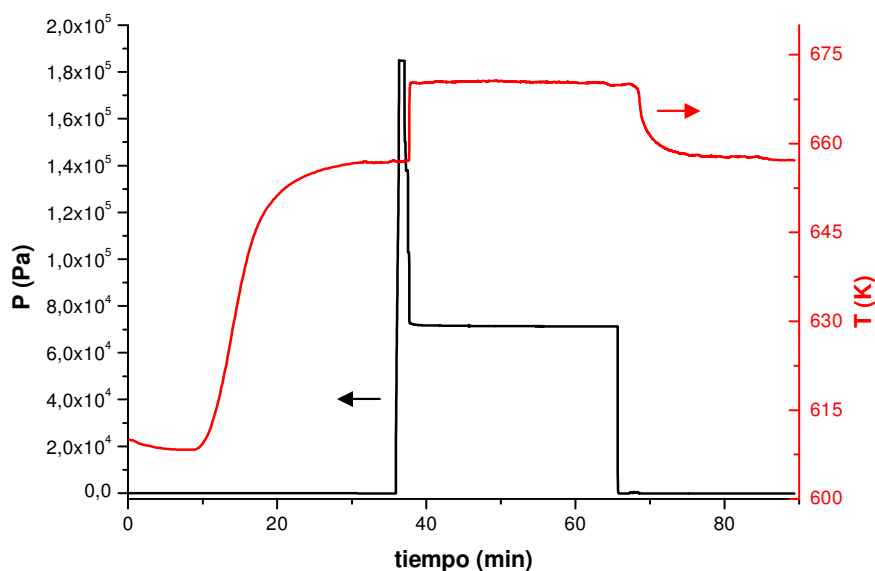
## 5.2.2 HIDRUROS BASADOS EN FASES DE LAVES. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

### 5.2.2.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL

Habiendo obtenido los dos tipos de muestras con una estructura cristalográfica bien definida (hexagonal y cúbica), el siguiente paso fue preparar el material para formar sus respectivos hidruros. El proceso de preparación siguió las etapas indicadas en la Sección 2.2.2 de esta Tesis: (1) molienda manual en mortero de ágata; (2) tamizado hasta 150  $\mu\text{m}$ ; (3) introducción del material en el reactor y purgas del sistema; y (4) activaciones.

Las activaciones previas al proceso de hidrogenación para cada una de las muestras consistieron en tres ciclos consecutivos de absorción-desorción de hidrógeno. La absorción de  $\text{H}_2$  se realizó a  $\sim 650\text{ K}$  a una presión de  $1.8 \cdot 10^5\text{ Pa}$ , hasta alcanzar el equilibrio.<sup>c</sup> La desorción consistió en la extracción del  $\text{H}_2$  del del hidruro en vacío dinámico y a la misma temperatura.

La Figura 5.2 muestra uno de los ciclos del proceso de activación en una de las muestras.



**Figura 5.2:** Evolución de la presión y temperatura en uno de los ciclos del proceso de activación previos a la formación de los hidruros.

<sup>c</sup> Ver Capítulo 2, Sección 2.2.2.3

### 5.2.2.2 FORMACIÓN DE HIDRUROS $ZrCr_2H_x$ BASADOS EN LAS FASES DE LAVES HEXAGONAL Y CÚBICA

Con vistas a conocer la máxima concentración de H en cada una de las muestras a temperatura y presión cercanas a la estándar (capacidad de acumulación en condiciones estándar), y también si durante el proceso de formación del hidruro se producen cambios de fase, variaciones de los parámetros estructurales en el material acumulador, o posibles segregaciones de alguno de sus elementos constituyentes, se procedió a realizar una hidrogenación del material hasta conseguir una máxima concentración de H, caracterizando, posteriormente, su estructura.

#### *Hidruro hexagonal*

Por motivos de simplificación y claridad, a partir de ahora a este hidruro lo denominaremos  $(ZrCr_2H_x)^{hex}$ .

Realizadas las activaciones en la muestra *hexagonal*, y con el material y el reactor libre de hidrógeno, a una temperatura de 296 K, se introdujo  $H_2$  en la cámara de reacción a una presión de  $1,6 \cdot 10^5$  Pa. La muestra absorbió hidrógeno hasta alcanzar el equilibrio a la presión de  $2,05 \cdot 10^4$  Pa. Con esta variación de presión y considerando una fluctuación de la temperatura ambiente durante el proceso comprendida entre 294 K y 300 K, aplicando la Ecuación 2.2 (Capítulo 2) se obtuvo un valor de concentración para el hidruro de  $x = 2.94$  (3) ( $ZrCr_2H_{2.94}$ ).

Con el objetivo de impedir la salida de hidrógeno del material y poder caracterizar el hidruro formado, se pasivó la muestra antes de su extracción del reactor introduciendo aire de forma controlada en la cámara.

#### *Hidruro cúbico*

A partir de ahora a este hidruro se le denominará  $(ZrCr_2H_x)^{cub}$ . Del mismo que en la muestra hexagonal, se realizaron tres activaciones del material previas al proceso de hidrogenación. Bajo una presión inicial de  $1.7 \cdot 10^5$  Pa y a la temperatura de 299 K, la muestra absorbió hidrógeno hasta llegar a una presión de equilibrio de  $2.1 \cdot 10^4$  Pa. Con estos valores, y considerando una variación de la temperatura ambiente durante el proceso comprendida entre 295 K y 297 K, la concentración máxima para este hidruro fue de  $x = 3.00$  (3) ( $ZrCr_2H_{3.00}$ ).

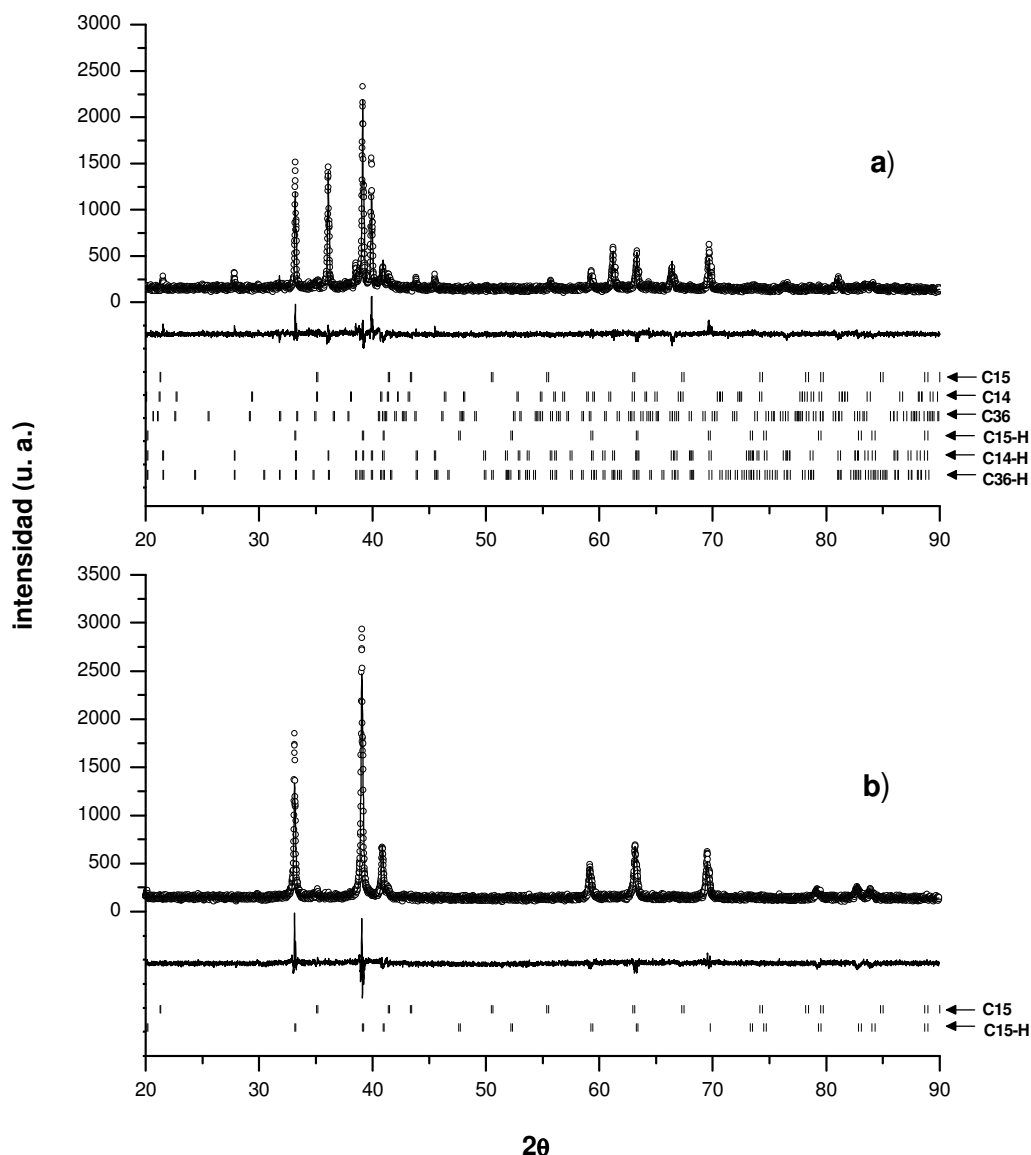
Al igual que en el caso anterior, el hidruro fue pasivado intencionadamente para su posterior caracterización.



Con los resultados anteriores, tomando para ambos hidruros una ocupación intersticial de 3 átomos por fórmula unidad de  $ZrCr_2$ , y considerando que sólo están ocupados los huecos intersticiales de tipo g ( $A_2B_2$ ) (Fruchart y colab.<sup>24</sup>), la ocupación de H en este tipo de sitio resulta, aproximadamente, del 25%.

### 5.2.2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS HIDRUROS

Las Figuras 5.3.a y 5.3.b muestran los difractogramas XRD en polvo correspondientes a los hidruros  $(ZrCr_2H_x)^{hex}$  y  $(ZrCr_2H_x)^{cub}$ .



**Figura 5.3:** Difractogramas correspondientes a los hidruros: a)  $(ZrCr_2H_x)^{hex}$  y b)  $(ZrCr_2H_x)^{cub}$ . En la figura, la letra H detrás de la correspondiente fase de Laves, indica que los picos corresponden a una fase hidrogenada.

A la hora de ajustar los datos experimentales en ambos difractogramas se tuvieron en cuenta las fases de Laves C14, C36 y C15 hidrogenadas y no hidrogenadas. La posición de los picos de Bragg indican que los hidruros  $(ZrCr_2H_x)^{hex}$  y  $(ZrCr_2H_x)^{cub}$  poseen la misma estructura que sus respectivos compuestos  $ZrCr_2$  hexagonal y cúbico pero con un significativo aumento de su parámetro de red, estando este resultado en acuerdo con el obtenido por otros autores.<sup>1,25,26</sup> Por razones ya comentadas en el Capítulo 4, tras la comparación de las intensidades de los picos mas significativos de las fases hexagonales y cúbica del difractograma de la Figura 5.3.a, con las de la Figura 4.5.b, a nivel cualitativo, puede asegurarse que la muestra hidrogenada posee mayor abundancia de fases hexagonales que la muestra sin hidrogenar. Un último resultado que se extrae de los dos difractogramas de la Figura 5.3 es que no indican efectos de segregación en el compuesto debidos a la absorción de hidrógeno durante los procesos de activación (623 K), en contra de lo afirmado por otros autores<sup>19</sup>. En un estudio calorimétrico realizado sobre el sistema  $ZrCr_2-H_2$ , los citados autores concluyeron que a temperaturas comprendidas entre 330 K y 530 K, el  $ZrCr_2$  se descomponía parcialmente provocando segregación de Zr en la superficie, con un valor de concentración comprendido entre el 2% y el 4%. Es conveniente indicar que con estos valores, aun suponiendo que en nuestras muestras existiesen segregaciones de Zr y no hubiesen sido detectadas, sus efectos serían irrelevantes en cuanto a el valor de concentración de H en los hidruros se refiere.

La Tabla 5.3 muestra los resultados obtenidos del análisis cuantitativo mediante el método Rietveld de los dos difractogramas de la Figura 5.3.

muestra	fase de Laves	(% peso)	param. red (nm)	$R_B$	$R_{wp}$	$R_p$	$\chi^2$
$ZrCr_2H_{2.93}$	C14 ( $P6_3/mmc$ )	1 (3)	a = 0.5112 (2) c = 0.8379 (3)	29.9	10.2	7.96	1.86
	C36 ( $P6_3/mmc$ )	4 (3)	a = 0.5136 (5) c = 1.687 (2)	36.5			
	C15 ( $Fd\bar{3}m$ )	3 (3)	a = 0.7226 (1)	27			
	C14-H ( $P6_3/mmc$ )	60 (2)	a = 0.5394 (1) c = 0.8818 (1)	12.1			
	C36-H ( $P6_3/mmc$ )	24 (3)	a = 0.5392 (1) c = 1.7618 (1)	13.1			
	C15-H ( $Fd\bar{3}m$ )	8 (3)	a = 0.7633 (1)	11.5			
$ZrCr_2H_{3.0}$	C15 ( $Fd\bar{3}m$ )	4 (2)	a = 0.7235 (2)	35.5	10.1	8.07	1.82
	C15-H ( $Fd\bar{3}m$ )	96 (2)	a = 0.7644 (1)	7.38			

**Tabla 5.3:** Resultados del análisis cuantitativo mediante el método Rietveld de las aleaciones  $(ZrCr_2H_x)^{hex}$  y  $(ZrCr_2H_x)^{cub}$ .

Los factores de Bragg, parámetros de acuerdo y de bondad indican un buen ajuste de los datos. Los valores de abundancias de la tabla indican que la mayor parte de las muestras ha sido hidrogenada (~92% de la muestra *hexagonal* y el ~96% de la *cúbica*), y también, que la proporción de las fases hexagonales en la muestra sin hidrogenar (*hexagonal*) (94%) es similar a la de la muestra hidrogenada ( $(ZrCr_2H_x)^{hex}$  (~92%). Sin embargo, entre estas muestras existe un cambio de abundancia significativo de la fase C36 (del 40% al 28%), lo que sugiere que el proceso de hidrogenación puede inducir cambios en las abundancias de las fases dependiendo de la estructura cristalográfica.

En lo que respecta a las proporciones entre las fases hexagonal y cúbica, estos últimos resultados están en acuerdo con los publicados por Pebler y Gulbransen<sup>1</sup> y Kuranaka y colab.<sup>30</sup>; sin embargo, son contrarios a los publicados por Imoto y colab.<sup>20</sup>, que aseguran observar cambios en las proporciones de dichas fases tras el proceso de formación de hidruros en el compuesto.

Los parámetros de red de la Tabla 5.3 son notablemente superiores a los de las muestras no hidrogenadas. La desviación de las posiciones de los picos hacia valores angulares más bajos en los difractogramas indican un incremento relativo del 5.3% para el parámetro de red de la fase de Laves C15 en los dos tipos de muestras, del 5.2% para los parámetros de red de la fase de Laves C14 y del 4.7% y 4.2% para los parámetros de red  $a$  y  $c$ , respectivamente, de la fase de Laves C36.

### 5.3 TERMODINÁMICA DE LOS HIDRUROS $ZrCr_2H_x$ . EL SISTEMA $ZrCr_2-H$

En el estudio de las propiedades termodinámicas de los hidruros  $(ZrCr_2H_x)^{hex}$  y  $(ZrCr_2H_x)^{cub}$  se obtuvieron cuatro curvas características PCT a  $T_1 = 348$  K,  $T_2 = 373$  K,  $T_3 = 398$  K y  $T_4 = 423$  K, en procesos de absorción y desorción, en un rango de presiones comprendido entre 10 Pa y  $10^6$  Pa, sin ser detectados efectos de histéresis en ninguna de ellas.

Previo a la toma de datos en el proceso de absorción, se realizaron tres activaciones del material en las mismas condiciones que las indicadas en el apartado anterior.

Las Figuras 5.4.a y 5.4.b muestran las características PCT de absorción para las muestras *hexagonal* y *cúbica* respectivamente.

En el rango de concentraciones comprendido entre  $x=0.25$  y  $x=1$  se observa para las ocho curvas PCT el típico comportamiento de las solución sólida de hidrogeno en la red metálica (fase  $\alpha$ ). En el rango comprendido entre  $x=1.3$  y  $x=2.4$  se observa también una región de *plateau* con una ligera pendiente; esta región corresponde a la zona de transformación desde la fase  $\alpha$  hasta la fase

hidruro (fase  $\beta$ ). Para concentraciones mayores a  $x=2.4$  se observa un evidente cambio de tendencia en la curva indicando la transformación completa a la fase  $\beta$ .

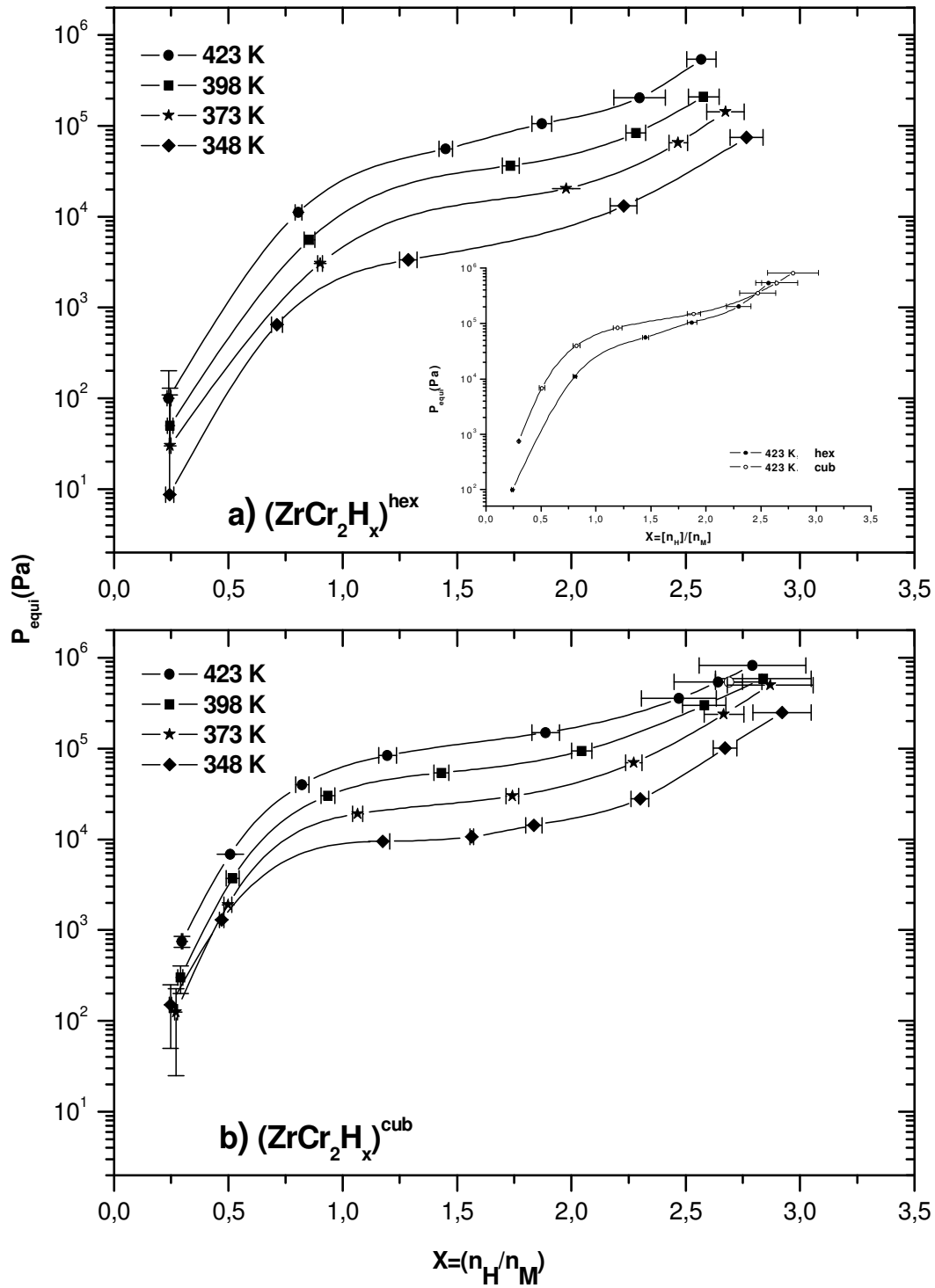
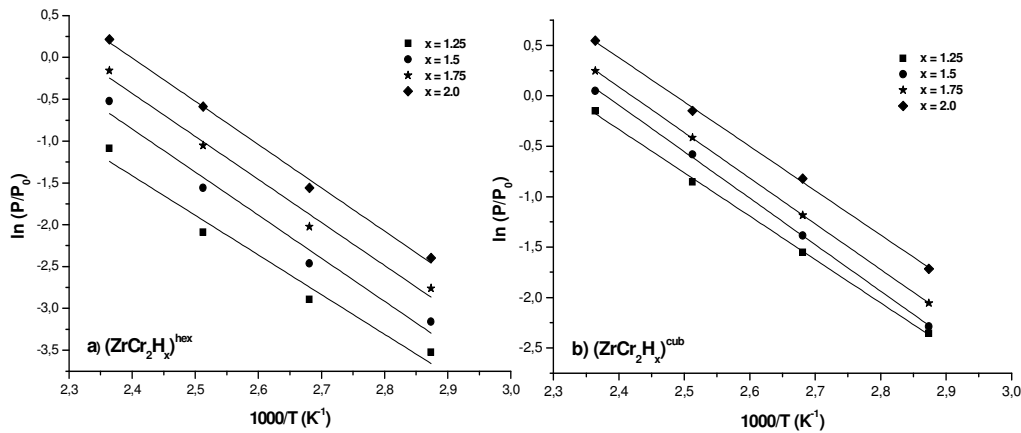


Figura 5.4: Curvas PCT correspondientes al sistema  $\text{ZrCr}_2\text{-H}$

En el rango de temperaturas analizadas, las presiones de *plateau* son mayores para la fase cúbica que para la fase hexagonal (como ejemplo, ver gráfica interna de la Figura 5.4.a). Esto significa, desde un punto de vista cualitativo, que el hidruro  $(ZrCr_2H_x)^{hex}$  sería más estable que el cúbico  $(ZrCr_2H_x)^{cub}$ . También, para ese rango de temperaturas, las curvas PCT correspondientes a la muestra con fase cúbica poseen menor pendiente en su *plateau* que las correspondientes a la muestra con fases hexagonales, lo que sugiere una menor homogeneidad en ésta última muestra.

Los parámetros termodinámicos de cada uno de los hidruros fueron obtenidos mediante las ecuaciones de Van't Hoff (Ecuación A2.2 del Anexo 2). Debido a la ligera pendiente en la zona de *plateau*, a la hora de aplicar la ecuación de Van't Hoff se tuvieron en cuenta diferentes valores de concentración para los mismos ( $x=1.25, 1.5, 1.75$  y  $2$ ).<sup>d</sup> La Figura 5.5 muestra las representaciones de Van't Hoff pertenecientes a cada uno de los hidruros. De dichas representaciones, los valores promedio de la entalpía para los hidruros hexagonal y cúbico resultaron:  $\Delta_f H_{hex} = -21.0 \pm 0.8 \text{ kJ/molH}$  y  $\Delta_f H_{cub} = -18.6 \pm 0.6 \text{ kJ/molH}$ . El error corresponde a las desviaciones estándar, y su reducido valor indica que la concentración ( $x$ ) apenas afecta a la entalpía de formación en el rango considerado.



**Figura 5.5:** Representaciones de Van't Hoff para las curvas PCT del sistema  $ZrCr_2$ -H. La linealización se realizó mediante el método de mínimos cuadrados.

<sup>d</sup> Cuando en las curvas PCT no existe un rango de composiciones con un claro *plateau*, sino que, por el contrario, la presión de equilibrio crece ligeramente con la composición, resulta arbitrario elegir qué valor de  $x$  es el adecuado para calcular la entalpía y entropía de formación. Considerando que los valores de  $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$  como de  $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$  no se desvían más del 10% después de tomar valores extremos de  $x$  en la región de *plateau*, se ha optado por elegir cuatro valores de composición repartidos uniformemente a lo largo de esta región, y calcular las variaciones de entalpía y entropía a partir de ellos, para obtener así, un valor promedio de cada una de estas dos variables termodinámicas.

A partir de las mismas representaciones de Van't Hoff, se obtuvieron unos valores promedio de la entropía de formación de:  $\Delta_f S_{hex} = -48 \pm 5 \text{ J/KmolH}$  y  $\Delta_f S_{cub} = -45 \pm 2 \text{ J/KmolH}$ , valores muy similares para ambas fases. Este último resultado es previsible ya que el H ocupa preferencialmente el mismo tipo de hueco intersticial ( $A_2B_2$ ) en ambas estructuras.<sup>26</sup>

## 5.4 DISCUSIÓN

### 5.4.1 VARIACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED CON LA CONCENTRACIÓN EN LAS FASES DE LAVES

Por lo indicado en la literatura, en condiciones similares de presión y temperatura a las consideradas en este trabajo, prácticamente no existen discrepancias respecto al máximo valor de concentración de hidrógeno para el hidruro  $ZrCr_2H_x$ .<sup>14,19,27</sup> Para estos valores de concentración ( $x \approx 3$ ), el incremento del parámetro de red en las fases de Laves hidrogenadas obtenido en este estudio coinciden también con los aportados por otros autores.<sup>28</sup>

Por otra parte, Dorogova y colab.<sup>29</sup> indican en sus trabajos que para el compuesto intermetálico  $ZrCr_2$  el incremento de volumen de la celda primitiva en las fases de Laves está en torno a  $(\sim 2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{at.H}$ . Esta variación de volumen no es lineal y tiende a decrecer según el valor de concentración de H aumenta, siendo este hecho mas evidente en la fase hexagonal que en la cúbica. Para idénticos valores de concentración Kuranaka y colab.<sup>30</sup> han encontrado que el cambio la expansión de la celda primitiva es algo mayor en la fase cúbica que en la hexagonal.<sup>e</sup>

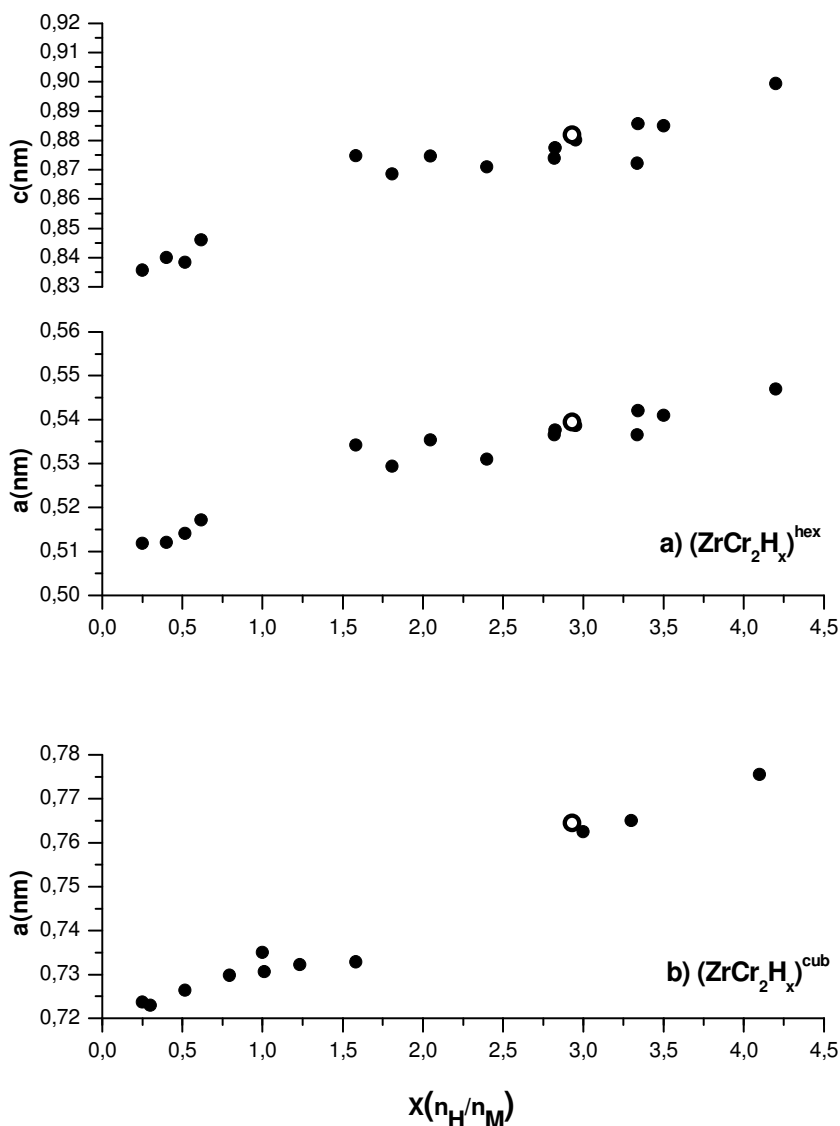
En nuestro estudio, el hidruro  $(ZrCr_2H_{3.00})^{cub}$  resulta tener un parámetro de red de  $a=0.7644 \text{ (1) nm}$  (Tabla 5.3), por lo que celda unidad ha experimentado un cambio de volumen respecto a la original ( $a = 0.7207 \text{ (1) nm}$ , -Tabla 5.2-) de  $\Delta V = 72.46 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ ; teniendo en cuenta que la celda unidad de la fase C15 tiene 24 átomos (8 at. Zr y 16 at. Cr), lo que supone 8 fórmulas unidad, el número de átomos de H en dicha celda será de 24, por lo que la expansión de volumen por átomo de H en el hidruro cúbico resulta de  $(3.02 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{at.H}$ . Con los mismos razonamientos se llega a que en el hidruro hexagonal  $(ZrCr_2H_{2.94})^{hex}$  el cambio de volumen en la celda unidad debido a la concentración de hidrógeno es de  $\Delta V = 32.96 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ ; en este caso existen 4 fórmulas  $AB_2$  por celda unidad ( $12 = 4 \text{ at. Zr} + 8 \text{ at. Cr}$ ), lo que, para el valor de concentración de  $x = 2.94$ , supone 11.76 at. H/ celda unidad, provocando una expansión de volumen de

---

<sup>e</sup> Dichos autores se basan para este resultado en que la fase hexagonal C14 dispone de una mayor capacidad de acomodar tensiones que la fase cúbica C15, ya que ésta última posee una mayor simetría.

$(2.80 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3/\text{at.H.}^f$  Por lo que estos valores concuerdan con los hasta ahora publicados, a la vez que confirman los resultados de Kuranaka y colab.<sup>30</sup> indicando una mayor expansión de volumen por átomo de H en la estructura cúbica que en la hexagonal.

En las Figuras 5.6.a y 5.6.b se comparan los parámetros de red de los hidruros  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  basados en fases de Laves *versus* concentración de H, obtenidos en nuestras medidas con los previamente publicados por otros autores.<sup>1,13, 20,25, 31</sup>



**Figura 5.6:** Variación del parámetro de red con la concentración de H: a)  $(\text{ZrCr}_2\text{H}_x)^{\text{hex}}$ ; b)  $(\text{ZrCr}_2\text{H}_x)^{\text{cub}}$ . Los datos representados mediante un círculo hueco corresponden a nuestras medidas.

<sup>f</sup> Para la estructura C36 son extrapolables los resultados de la estructura C14.

Las gráficas anteriores indican que la concentración de hidrógeno que se obtuvo para las dos muestras coincide con el incremento del parámetro de red que experimentan las fases de Laves en dichas muestras. En las tres gráficas puede observarse un cambio de pendiente en la evolución del parámetro de red, concretamente, entre los valores de concentración  $x \approx 1$  y  $x \approx 3$ . Este efecto podría estar originado como consecuencia de la transformación de primer orden que se produce en las muestras al pasar de solución sólida a fase hidruro. Como se verá posteriormente, los valores de concentración  $x \approx 1$  y  $x \approx 3$  marcan los límites de separación entre la solución sólida e hidruro en el compuesto  $\text{ZrCr}_2$ .

Finalmente, indicar que atendiendo a los resultados de la Sección 5.2.2.3, puede asegurarse que en ambos hidruros no se aprecian cambios notables en la proporción de fases de Laves respecto a los materiales de partida ya que la suma de abundancias de las fases hexagonales (C14 y C36) permanece prácticamente inalterable. Únicamente es reseñable un aumento de la fase hexagonal C14 en el hidruro  $(\text{ZrCr}_2\text{H}_x)^{\text{hex}}$  respecto a la muestra *hexagonal*. Este hecho vendría a confirmar la regla de Miedema<sup>32</sup>, que establece que cuanto más estable es el compuesto intermetálico, menor es la estabilidad de su correspondiente hidruro.

#### 5.4.2 PRESIÓN DE DISOCIACIÓN Y ESTABILIDAD DE LOS HIDRUROS BASADOS EN FASES DE LAVES

Hasta donde nosotros conocemos, actualmente existen tres estudios sobre la estabilidad termodinámica de los hidruros  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  basados en medidas PCT.<sup>1,19,20</sup> Con fines de poder comparar los resultados de estos estudios con los aportados en esta Tesis, se ha elaborado la Tabla 5.4. En esta tabla se indica, de forma aproximada, la presión de disociación ( $P_{\text{plateau}}$ ) para una misma isoterma ( $T=423 \text{ K}$ ) y el rango de concentración correspondiente a la zona de *plateau* (existencia de solución sólida  $\alpha$  y fase hidruro  $\beta$ ).

autores	fase	$P_{\text{plateau}} \text{ (Pa)}$ ( $T=423 \text{ K}$ )	límites de la zona de plateau ( $n_{\text{H}}/n_{\text{M}}$ )	
			$x_{\alpha}$	$x_{\beta}$
Pebler y colab. <sup>1</sup>	C14	~ 77000	~1.3	~2.4
Krupenchenko y colab. <sup>19</sup>	sin especificar	~108000	~1.3	~2.3
Imoto y colab. <sup>20</sup>	C15 + C14	~96000	~1.3	~2.3
Tesis Doctoral	C14 + C36	~90000	~1.3	~2.4
	C15	~104000	~1.3	~2.4

**Tabla 5.4:** Valores de la presión de disociación y límites de concentración de la solución sólida  $\alpha$  y fase hidruro  $\beta$  aportados por los diferentes autores y en este trabajo de Tesis.

A pesar de que la mayoría de los autores no especifican las proporciones de fases de Laves en las muestras utilizadas en sus estudios y, por lo tanto, es



arriesgado establecer comparaciones entre los resultados de la tabla anterior, si se observa que en muestras en las que sólo se consideran fases hexagonales de Laves la presión de disociación es menor que en las que sólo existe, o bien, coexiste junto a dichas fases hexagonales, la fase cúbica C15.<sup>8</sup> Este resultado está de acuerdo con los obtenidos en este trabajo de Tesis. Por lo tanto, podemos afirmar que la presión de disociación de los hidruros  $ZrCr_2H_x$  tiene una evidente dependencia estructural. Esta afirmación contradice lo que sostienen algunos autores<sup>30</sup>, sugiriendo que apenas existen diferencias en la presión de equilibrio de los hidruros del compuesto  $ZrCr_2H_x$  con fase de Laves hexagonal y cúbica.

Por otro lado, independientemente de las fases de Laves consideradas en los distintos estudios termodinámicos, todas las curvas PCT publicadas presentan ligeras pendientes en la zona de *plateau* dentro del rango de concentraciones comprendido entre  $x \approx 1.3$  y  $x \approx 2.4$ . El que este rango sea prácticamente coincidente con el que marcaba el cambio de tendencia en la evolución del parámetro de red de las fases de Laves según su concentración de H en los hidruros  $(ZrCr_2H_x)^{hex}$  y  $(ZrCr_2H_x)^{cub}$  (Figura 5.5), viene a reforzar la hipótesis de que en la transición de fase solución sólida a fase hidruro se hubiese producido una transformación de primer orden.

Respecto a los valores correspondientes a las entalpías de formación para ambos tipos de hidruro, indicar que son similares a los publicados por otros autores:  $\Delta_f H = -19.6 \text{ kJ/molH}^{18}$ ,  $\Delta_f H = -20 \text{ kJ/molH}^{19}$ , y  $\Delta_f H_{hex} = -22 \text{ kJ/molH}$  y  $\Delta_f H_{cub} = -19 \text{ kJ/molH}^{17}$ , obtenidos mediante medidas calorimétricas, y  $\Delta_f H = -23 \text{ kJ/molH}^1$ ,  $\Delta_f H = -22.9 \text{ kJ/molH}^{19}$  y  $\Delta_f H = -23 \text{ kJ/molH}^{20}$ , mediante medidas PCT (en particular los de Andreev y colab.<sup>17</sup> que también realizan su estudio para los dos tipos de fases de Laves separadamente). Con estos resultados puede afirmarse que el hidruro hexagonal  $(ZrCr_2H_x)^{hex}$  es mas estable que el cúbico  $(ZrCr_2H_x)^{cub}$ .

Un resultado similar ha obtenido Johnson, J.R.<sup>33</sup> al estudiar las propiedades termodinámicas de los hidruros  $TiCr_{1.85}H_x$  basados en fases de Laves, obteniendo  $\Delta_f H = -13 \text{ kJ/molH}$  para la fase C14 y  $\Delta_f H = -9 \text{ kJ/molH}$  para la fase C15. Esto podría ser considerado como un ejemplo de la regla inversa de la estabilidad de fases de Miedema<sup>32</sup>. En los sistemas Ti-Cr y Zr-Cr la fase C15 es la única estable a temperatura ambiente lo que implica que el hidruro con fase cúbica debería ser menos estable que el de fase hexagonal.

---

<sup>8</sup> Aunque Krupenchenko y colab. no hacen referencia concreta a ninguna fase de Laves, por el método de preparación de las muestras en su trabajo, podemos deducir que en ellas han de existir las fases hexagonales y cúbica.

La entalpía de formación de un hidruro puede ser correlacionada con el volumen del hueco intersticial ocupado por el  $H^{34}$ . Basado en un modelo de esferas rígidas, el radio ( $R_s$ ) de un hueco intersticial de tipo  $A_2B_2$  resulta:<sup>33</sup>

$$R_s = 7.447 \cdot 10^{-2} \cdot a \text{ (fases C14 y C36)} \quad (5.1)$$

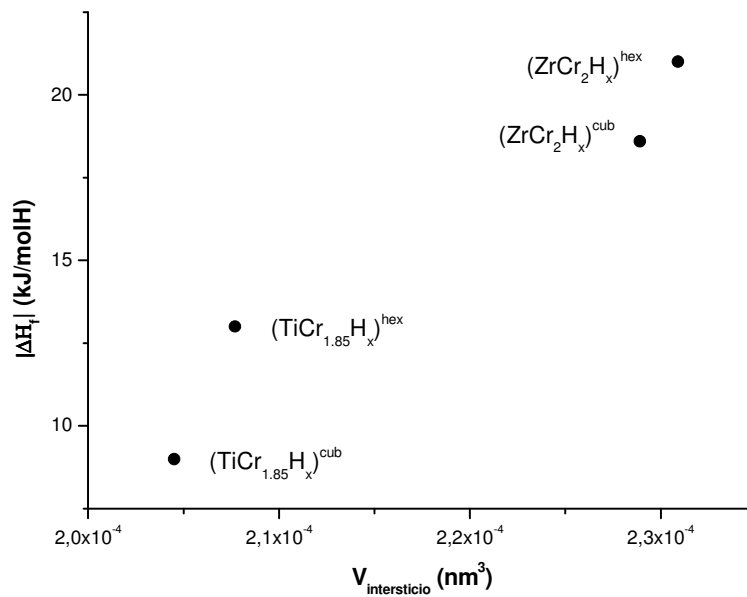
$$R_s = 5.266 \cdot 10^{-2} \cdot a \text{ (fase C15)} \quad (5.2)$$

Donde  $a$  representa el parámetro de red de cada una de las estructuras (con el fin de evitar incertidumbres, en este trabajo se ha tomado como parámetro de red el del compuesto intermetálico  $ZrCr_2$ , en vez del de un hidruro para un determinado valor de concentración  $x$ ). La Tabla 5.5 indica los valores de los radios de los huecos intersticiales según el modelo de esferas rígidas, los volúmenes intersticiales y las entalpías de formación de los hidruros basados en fases de Laves de los compuestos  $ZrCr_2$  y  $TiCr_2$ .

hidruro	phase	$R_s$ (Å)	$V_{interstitial}$ (Å <sup>3</sup> )	$\Delta_f H$ (kJ/molH)
$ZrCr_2H_x$	C14	0.3806	0.2309	-21.0 (8)
	C15	0.3795	0.2289	-18.6 (6)
$TiCr_{1.85}H_x$	C14	0.3674	0.2077	- 13
	C15	0.3655	0.2045	- 9

**Tabla 5.5:** Valores del radio y volumen intersticiales para las estructuras hexagonal y cúbica de los compuestos  $ZrCr_2$  y  $TiCr_{1.85}$ .

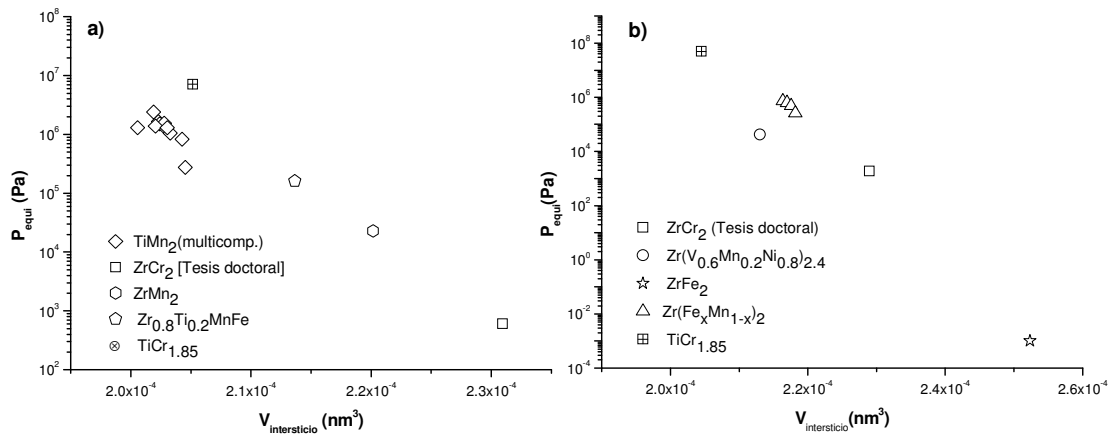
La Figura 5.7 relaciona el volumen intersticial con la entalpía de formación de las fases de la Tabla 5.5.



**Figura 5.7:** Relación entre el volumen intersticial y la entalpía de formación de hidruros basados en fases de Laves.

Según la gráfica anterior la estabilidad de los cuatro hidruros siguen el orden:  $|\Delta_f H^{tc_{cub}}| < |\Delta_f H^{tc_{hex}}| < |\Delta_f H^{zc_{cub}}| < |\Delta_f H^{zc_{hex}}|$ , el mismo en el que aumentan los volúmenes intersticiales  $0.2045 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 < 0.2077 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 < 0.2289 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3 < 0.2309 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ . Por lo tanto, a mayor hueco intersticial, mayor estabilidad del hidruro. Esta regla es válida de forma general y hemos podido comprobarla con compuestos de tipo  $ZrM_2$  ( $M = V, Mn, Cr$  y multicomponentes) relacionando en ellos el volumen del hueco intersticial tetraédrico con la presión de *plateau* de su hidruro correspondiente.<sup>h</sup> La Figura 5.8 indica a modo cualitativo una relación de tipo exponencial decreciente, según la cual la presión de *plateau* decaería con el aumento del volumen intersticial.

Los valores de la Figura 5.8 han sido obtenidos a partir de características isotermas a 303 K, o aplicando la Ecuación A2.2 (Anexo 2), sobre datos publicados en las referencias bibliográficas:  $TiMn_2$  [35];  $ZrMn_2$  [18];  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$  [36];  $TiCr_{1.85}$  [37, 33, 38];  $Zr(V_{0.6}Mn_{0.2}Ni_{0.8})_{2.4}$  [39];  $ZrFe_2$  [2]; y  $Zr(Fe_xMn_{1-x})_2$  [2].<sup>i</sup> Por lo que se observa en ambas gráficas, al alea Zr con otros elementos de transición, cambia drásticamente el volumen de los huecos intersticiales respecto a los del  $ZrCr_2$ , elevando la presión de equilibrio de los correspondientes hidruros, modificando así sus propiedades termodinámicas.



**Figura 5.8:** Representaciones  $P_{equi} = f(V_{intersticio})$  en fases de Laves basadas en  $ZrM_2$ : a) hexagonal; C14; b) cúbica C15.

<sup>h</sup> Los compuestos intermetálicos del tipo  $ZrM_2$  son ricos en un mismo tipo de huecos intersticiales (tetraédricos), pero es sabido que, según el tipo de átomos que forman el compuesto, su parámetro de red puede aumentar o disminuir considerablemente. Esta variación de volumen de la celda primitiva se traduce en un cambio de los volúmenes intersticiales y, consecuentemente, en una variación de la presión de equilibrio del hidruro.

<sup>i</sup> Con el fin de ampliar el rango de datos de los gráficos de la Figura 5.8, tanto para las fases hexagonales como para la cúbica, también se han introducido valores correspondientes a compuestos multicomponentes basados en Ti-Mn y el compuesto intermetálico  $ZrCr_2$ .

Los valores de la entropía de formación obtenida en nuestro estudio para las fases hexagonales y cúbica de Laves son ligeramente menores que los obtenidos en publicaciones anteriores:  $\Delta_f S = -54.5 \text{ J/KmolH}^{19}$ ,  $\Delta_f S = -54.3 \text{ J/KmolH}^{20}$ ,  $\Delta_f S = -59 \text{ J/KmolH}^1$ . Este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta que esta variable termodinámica puede depender del valor de la proporción de Cr y Zr en el compuesto intermetálico, y también, del valor de la concentración de H (todas las curvas PCT correspondientes a nuestras muestras poseen regiones de *plateau* con una ligera pendiente, por lo que sería asumible una moderada dependencia de la entropía de formación respecto a la concentración de H; los valores de entropía ofrecidos en este estudio representan los promedios obtenidos del conjunto de Plots de Van't Hoff de la Figura 5.5 -desde  $x=1.25$  hasta  $x=2$ -). Con ello, unido a que en los valores publicados por los otros autores no se especifican márgenes de error, se explicarían las diferencias anteriormente señaladas.

## 5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> Pebler, A., Gulbransen, E. A., Trans. TMS-AIME, 239, (1967), 1593.
- <sup>2</sup> Shaltiel, D., Jacob, J., Davidov, D., J. Less-Common Met., 53, (1977), 117.
- <sup>3</sup> Shaltiel, D., J. Less-Common Met., 73, (1980), 329-338.
- <sup>4</sup> Fujii, H., Pourarian, F., Sinha, V. K., and Wallace, W. E., J. Phys. Chem., 85, (1981), 3112.
- <sup>5</sup> Cuevas, F., Joubert, J-M., Latroche, M., Percheron-Guegan, A., Appl. Phys. A, 72, (2001), 225-238.
- <sup>6</sup> Ivey, D. G., Northwood, D. O., Z. Phys. Chem. N. k: 147, (1986), 191-209.
- <sup>7</sup> Ivey, D. G., Northwood, D. O., J. Mater. Sci., 18, (1983), (321).
- <sup>8</sup> Hong, S., Fu, C. L., Phys. Rev. B., 66, (2002), 094109.
- <sup>9</sup> Shoemaker D. P., and Shoemaker, C. B., J. Less-Common Met., 68, (1979), 43.
- <sup>10</sup> Carter, F. L., J. Less-Common Met., 74, (1980), 245.
- <sup>11</sup> Chung, Y., Takesita, T., McMasters, O. D., and Gschneidner, K. A. Jr., J. Less-Common Met., 78, (1981), 43.
- <sup>12</sup> Suklyun Hong and Fu, C. L., Physical Review B., 66, (2002), 094109.
- <sup>13</sup> Westlake, D. G., Journal of the Less-Common Metals, 90, (1983), 251-273.
- <sup>14</sup> Pebler, A., Gulbransen, E. A., Electrochem. Technol., 4, (1966), 211-215.
- <sup>15</sup> Bououdina, M., Soubeyroux J. L., Fruchart, D., De Rango, P., J. Alloys Compd., 257, (1997), 82-90.
- <sup>16</sup> Jacob, I., Stern, A., Moran, A., Shaltiel, D., Davidov, D., J. Less-Common Met., 73 (1980), 369-376.
- <sup>17</sup> Andreev, B. M., Magomedbekov, E. P., Siking, G. H., Interactions of Hydrogen Isotopes with Transition Metals and Intermetallic Compounds. Springer Tracts in Modern Physics, Vol 132, 1996.

- 
- <sup>18</sup> Pedwziwiatr, A.T., Craig, R.S., Wallace, W.E., Pourarian, F., J. Solid State Chem., 46, (1983), 336-341.
- <sup>19</sup> Krupenchenko, A. V., Magomedbekov, E. P., Vedernikova, I. I., Russ. J. Phys. Chem., 64, (1990), 11.
- <sup>20</sup> Imoto, H., Sasaki, M., Saito, T., Sasaki, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, (1980), 1584-1587.
- <sup>21</sup> Fernandez, J.F., Bodega, J., Sánchez, C., J. Alloys Compd., 356-357, (2003), 343-347.
- <sup>22</sup> Huot, J., Liang, G., and Schulz, R., Appl. Phys., A, 72, (2001), 187-195.
- <sup>23</sup> J. Bodega, J. F. Fernández<sup>23</sup>, F. Leardini, J. R. Ares and C. Sánchez, Journal of Physics and Chemistry of Solids, DOI information: 10.1016/J.JPCS.2011.08.004.
- <sup>24</sup> Fruchart, D., Rouault, A., Shoemaker C. B., and Shoemaker, D. P., J. Less-Common Met., 73, (1980), 363.
- <sup>25</sup> Skripov, A. V., Belyaev, M. Yu., Stepanov, A. P., Solid State Commun. 78, (10) (1991), 901-912.
- <sup>26</sup> Fruchart, D., Rouault, A., Shoemaker, C. B., Shoemaker, D. P., Phys. Status Solidi., A, 57, (1980), K119.
- <sup>27</sup> Beck, R. L., Report LAR-52, Denver Research Institute, (1961).
- <sup>28</sup> Peisl, H., in Alefeld, G., Völky, J., (Eds.), Hydrogen in Metals I, Top. Appl. Phys. 28, (1978) 53.
- <sup>29</sup> Dorogova, M., Hirata, T., Filipek, S. M., Phys. Status Solidi, A, 198, (1), (2003), 38-42.
- <sup>30</sup> Kuranaka, S., Gamo, T., Morita, Y., J. Alloys Compd., 253-254, (1997), 268-271.
- <sup>31</sup> Hirose, S., Pourarian, F., Sinha, V. K., Wallace, W. E., J. Magn. Magn. Mater., 38, (1983), 159-164.

---

<sup>32</sup> Van Mal, H.H., Buschow, K.H.J., Miedema, A.R., J. Less-Common Metals, 35, (1974), 65.

<sup>33</sup> Johnson, J.R., J. Less-Common Metals, 73, (1980), 345-354.

<sup>34</sup> Lundin, C.E., Lynch, F.E., and Magee, C.B., J. Less-Common Metals, 56, (1), (1977), 19-37.

<sup>35</sup> Bin-Hong Liu, Dong-Myung Kim, Ki-Young Lee, Jai-Young Lee, Journal of Alloys and Compounds, 240, (1996), 214-218.

<sup>36</sup> Sinha, V. K., Pourarian, F., and Wallace, W. E., Journal of the Less-Common Metals, 87, (1982), 283-296.

<sup>37</sup> Schlapbach, L., (Ed.), Topics in Applied Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, Vol. 63, 1988.

<sup>38</sup> Johnson, J.R., Reilly, J. J., Inorganic Chemistry, Vol. 17, 11, (1978), 3103.

<sup>39</sup> Xueping Gao, Deying Song, Yunshi Zhang, Zuoxiang Zhou, Wei Zhang, Mei Wang, Panwen Shen, Journal of Alloys and Compounds, 229, (1995), 268-273.

## **CONCLUSIONES**



## REALIZACIONES Y CONCLUSIONES GENERALES

1. Se ha desarrollado y puesto a punto un horno de arco que ha permitido alear compuestos intermetálicos con diferentes condiciones de preparación. Con este horno se ha conseguido controlar: el tipo de atmósfera en la cámara del horno (generalmente Ar, también atmósferas con presiones parciales de Ar y H<sub>2</sub>, y atmósferas con aire); la corriente del arco eléctrico (y por lo tanto la temperatura de las aleaciones); el ritmo de enfriamiento de las muestras (variando los tiempos de extinción del arco eléctrico); los tiempos de aleación; y, por último, la posición de las muestras.
2. Se ha desarrollado y propuesto un nuevo método alternativo de preparación de probetas frágiles para caracterización mediante TEM. Es destacable de este método la técnica utilizada en el adelgazamiento de las probetas previo a la etapa de electropulido.
3. Se han analizado diferentes zonas del diagrama de fases binario Zr-Cr. De dicho análisis son destacables: a) la propuesta de un nuevo valor para el límite inferior de solubilidad del compuesto ZrCr<sub>2</sub> (32.5 (8)% at. Zr); b) el descubrimiento de una nueva fase metaestable de composición en torno a la estequiométrica, con estructura *fcc* y parámetro de red de 0.817 nm (la formación de esta fase ha sido explicada en base a la reacción metatáctica  $\beta\text{ZrCr}_2 \leftrightarrow L + \alpha\text{ZrCr}_2$  del diagrama de fases); c) El hallazgo del óxido Zr<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub>. Este óxido afecta significativamente a la aparición de polimorfismo en el compuesto ZrCr<sub>2</sub> a temperatura ambiente.
4. Se ha demostrado que en muestras de ZrCr<sub>2</sub> preparadas en horno de arco bajo condiciones estándar, la abundancia de fases de Laves hexagonales retenidas a temperatura ambiente (~90% en peso) tiene relación con la zona de la muestra considerada (temperatura de la zona), y no con diferencias composicionales asignables a dichas zonas.
5. Se han analizado diferentes procesos de síntesis para muestras de ZrCr<sub>2</sub>. Dependiendo de la temperatura a que se someta el fundido, del tiempo de extinción del arco y de la atmósfera empleada se pueden obtener muestras con una única fase de Laves o con diferentes proporciones de fases de Laves. Para corrientes de arco de

120 A y tiempos de extinción de 20 s se consigue sintetizar muestras con fase mayoritaria C14 (83 (2)% de C14; 14 (3)% de C36 y 3 (3)% de C15). Para corrientes de 65 A y tiempos de extinción de 3 min se obtienen muestras con fase mayoritaria C15 (93 (2)% de fase C15). Aleando bajo atmósfera de Ar+H<sub>2</sub> con corrientes de arco bajas (65 A) se pueden conseguir, en cuanto a proporción de fase hexagonal C14 se refiere, los mismos efectos que utilizando corrientes de arco de 120 A (86 (2)% de C14). Estos resultados podrían tener interés a la hora de producir industrialmente ZrCr<sub>2</sub> con fases de Laves bien definidas.

6. Se ha realizado un estudio sobre el parámetro de red de la fase de Laves C15 y la estequiometría de las muestras. En dicho estudio se ha concluido que para valores de composición pobres en Zr el modelo de antisitios es satisfactorio (el Cr sustituye al Zr). Para valores ricos en Zr este modelo no puede ser utilizado. Sin embargo, en muestras con composición nominal 85% at. Zr – 15% at. Cr, en la que la fase de Laves C15 no se forma a partir de las hexagonales C14 y C36, el modelo de antisitios podría ser válido. Este hecho sugiere que entre la fase C15 obtenida directamente del fundido y la obtenida vía transformación polimórfica C14→C36→C15 existen diferencias estructurales.
7. Mediante adición de Mm o aleando Zr-Cr con una composición nominal rica en Zr (36% at.) se ha conseguido disminuir la proporción de fases de Laves hexagonales retenidas en las muestras a temperatura ambiente. La causa de que estos factores influyan en la cinética de la transformación polimórfica C14→C36→C15 es la eliminación del oxígeno presente en la matriz de las aleaciones, bien por reacción con los elementos base del Mm, o bien, favoreciendo la formación del óxido Zr<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub>.
8. Se ha analizado la microestructura de las muestras de ZrCr<sub>2</sub> mediante la técnica TEM (BF, DF y difracción) detectando las tres fases de Laves en ellas. A su vez, se ha confirmado la existencia de polimorfismo en el material obtenido directamente del horno de arco. También, esta técnica ha permitido analizar los defectos microestructurales propios de estas fases, como son: las dislocaciones, las faltas de apilamiento, las maclas y las micromaclas.
9. Mediante TEM se ha conseguido determinar para los cristales de ZrCr<sub>2</sub> la dirección de los planos donde se forman las faltas de

apilamiento (plano basal  $(0\ 0\ 0\ 1)$ ) para las fases C14 y C36), los planos de macla (juntas de frontera  $\{1\ 1\ 1\}_1/\{1\ 1\ 1\}_2$  según direcciones del tipo  $\Sigma 3(\langle 1\ 1\ 0 \rangle | 70.53^\circ)$ , o las cristalográficamente equivalentes  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle / \langle 1\ 1\ 4 \rangle | 70.53^\circ$ ), y micromaclado del tipo  $\{1\ 1\ 1\} \langle 1\ 1\ 2 \rangle$ . También se han encontrado fronteras de grano del tipo  $\{1\ 1\ 1\}_1/\{1\ 1\ 5\}_2$ .

10. Se ha realizado un extenso estudio mediante la línea de perfil (DRX) en muestras recocidas y sometidas a molienda mecánica. En este estudio se han considerado tres métodos de análisis diferentes. Los resultados relativos al tamaño de grano y deformación son consistentes para dichos métodos. También, con este estudio se han podido cuantificar la densidad de dislocaciones en las muestras ( $\sim 15 \cdot 10^{13}\text{ m}^{-2}$  para aleaciones sin moler y  $81 \cdot 10^{13}\text{ m}^{-2}$  y  $984 \cdot 10^{13}\text{ m}^{-2}$ , para molidas durante 10 y 30 min, respectivamente), así como la probabilidad de encontrar micromaclas en ellas ( $\beta=0.029$ ). Los resultados de estos análisis obtenidos mediante la línea de perfil son consistentes con los de TEM.
11. En base al modelo geométrico de desplazamientos por cizalla, se ha propuesto un mecanismo de transformación polimórfica  $C14 \rightarrow C36 \rightarrow C15$  en muestras de  $\text{ZrCr}_2$ . Según dicho mecanismo, la transformación se encontraría impedida por la presencia de O en la matriz de las aleaciones. La transformación total de fase hexagonal a cúbica requiere de tratamientos de recocido lo suficientemente energéticos para poder activar de nuevo las dislocaciones que quedaron ancladas durante el proceso de enfriamiento ( $\sim 1373\text{ K}$  para muestras en las que, bien por la aparición del óxido  $\text{Zr}_3\text{Cr}_3\text{O}_{0.5}$ , o bien por la adición de Mn se habría reducido o eliminado el O en la matriz, y  $\sim 1540\text{ K}$  para el resto de aleaciones). La fase C15 crecería mediante micromaclado según la familia de direcciones  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  partiendo del plano basal de las estructuras hexagonales C14 y C36.
12. El análisis TEM de una aleación sin recocer con composición nominal 85% at. Zr – 15% at. Cr permitió detectar efecto de micromaclado en la fase  $\text{ZrCr}_2$  de esta muestra. Este importante hecho (según lo indicado en el diagrama binario de fases Zr-Cr, para este valor de composición la fase C15 no ha de pasar previamente por las transformaciones de las fases hexagonales) indica que el micromaclado no es consecuencia única de la citada transformación polimórfica, sino que podría generarse por medio de otros

mecanismos: por ejemplo, los esfuerzos de origen térmico que se producen durante el proceso de solidificación de las aleaciones.

13. Se ha realizado un estudio sobre la capacidad de absorción de H y estabilidad termodinámica de los hidruros  $ZrCr_2H_x$  basados en las fases de Laves en el que se han considerado muestras con unas proporciones de fases hexagonales (C14 y C36) y cúbica (C15) bien definidas. En este estudio se ha probado que la capacidad de absorción de H en condiciones estándar es semejante en las dos estructuras y coincide con las aportadas por otros autores ( $x=2.94$  (3) para la fase hexagonal (C14/C36) y  $x=3.00$  (3) para la cúbica (C15)). También se ha demostrado que la entalpía de formación tiene una cierta dependencia estructural, resultando que el hidruro con fase de Laves hexagonal es mas estable que el hidruro con fase de Laves cúbica ( $\Delta_f H_{hex} = -21.0 \pm 0.8 \text{ kJ/molH}$  y  $\Delta_f H_{cub} = -18.6 \pm 0.6 \text{ kJ/molH}$ ). Respecto a la entropía de formación de ambos hidruros, no se ha encontrado dependencia estructural alguna ( $\Delta_f S_{hex} = -48 \pm 5 \text{ J/KmolH}$  y  $\Delta_f S_{cub} = -45 \pm 2 \text{ J/KmolH}$ ).

## **ANEXOS**

## ANEXO 1

### SIMBOLOGÍA, GRUPO ESPACIAL, NÚMERO Y PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE LAS FASES DE LAVES C15, C14 Y C36. VALORES REFERIDOS A LOS PROTOTIPOS Y AL COMPUESTO $\text{ZrCr}_2$

#### *Fase de Laves C15*

Sistema cristalográfico: cúbico centrado en las caras (*fcc*).

Prototipo:  $\text{MgCu}_2$ .

Grupo cristalográfico:  $Fd\bar{3}m$  (nº: 227).

Símbolo de Pearson: cF24.

Parámetro de red del prototipo:  $a = 0.6990 \text{ nm}$ .

Parámetro de red del  $\text{ZrCr}_2$ :  $a = 0.7205 \text{ nm}$ .

Posiciones de Wyckoff y multiplicidad:

Átomo	multiplicidad	X	Y	Z
Mg	8 a	0	0	0
Cu	16 d	5/8	5/8	5/8

#### *Fase de Laves C14*

Sistema cristalográfico: hexagonal compacto (*hcp*).

Prototipo:  $\text{MgZn}_2$ .

Grupo cristalográfico:  $P6_3/mmc$  (nº: 194).

Símbolo de Pearson: hP12.

Parámetro de red del prototipo:  $a = 0.5170 \text{ nm}$ ;  $b = 0.8500 \text{ nm}$ .

Parámetro de red del  $\text{ZrCr}_2$ :  $a = 0.5102 \text{ nm}$ ;  $b = 0.8273 \text{ nm}$ .

Posiciones de Wyckoff y multiplicidad:

Átomo	multiplicidad	X	Y	Z
Zn	2 a	0	0	0
Mg	4 f	1/3	2/3	0.063
Zn	6 h	0.830	0.660	1/4

#### *Fase de Laves C36*

Sistema cristalográfico: hexagonal compacto (*hcp*).

Prototipo:  $\text{MgNi}_2$ .

Grupo cristalográfico:  $P6_3/mmc$  (nº: 194).

Símbolo de Pearson: hP24.

Parámetro de red del prototipo:  $a = 0.4805 \text{ nm}$ ;  $b = 1.577 \text{ nm}$ .

Parámetro de red del  $\text{ZrCr}_2$ :  $a = 0.5100 \text{ nm}$ ;  $b = 1.6610 \text{ nm}$ .

*Posiciones de Wyckoff y multiplicidad:*

Átomo	multiplicidad	X	Y	Z
Mg1	4 e	0	0	0.094
Mg2	4 f	1/3	2/3	0.844
Ni1	4 f	0.830	0.660	1/4
Ni2	6 g	1/2	0	0
Ni3	6 h	0.167	0.334	1/4

## ANEXO 2

### CARACTERÍSTICAS Presión-Composición-Temperatura (PCT)

La Figura A2.1 muestra, a modo cualitativo, una familia de curvas PCT pertenecientes a un hipotético sistema metal-hidrógeno (M-H).

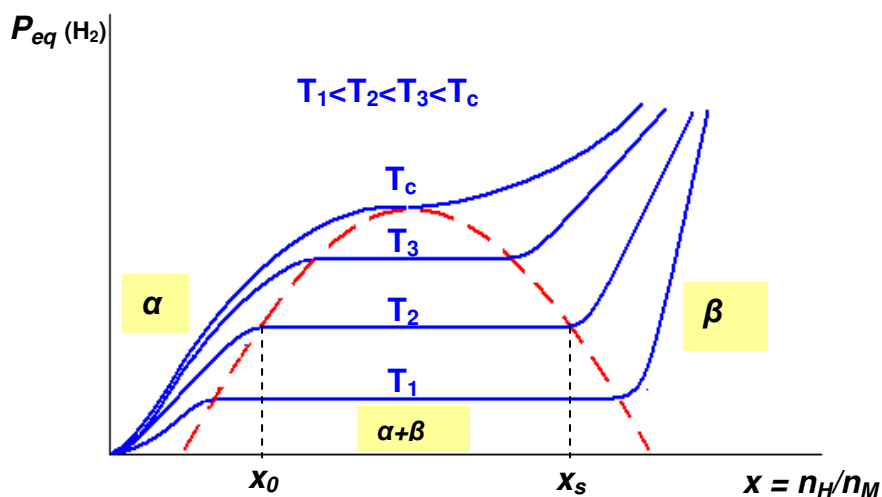


Figura A2.1: Curvas PCT de un hipotético sistema M-H

Según la figura, en las curvas PCT (p. ej.:  $T_2 = cte$ ) se distinguen tres zonas según los valores de presión considerados:

a) *Zona de bajas presiones.*- En esta zona el H se encuentra disuelto en la matriz del metal formando una solución sólida de tipo intersticial denominada fase  $\alpha$ . El valor  $x_0$  representa el máximo de concentración de H en la solución sólida.

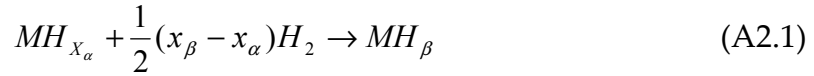
b) *Zona de presión de equilibrio constante (zona de "plateau").*- Se caracteriza porque, en ella, para cada valor de concentración coexiste tanto la fase  $\alpha$  como la fase hidruro (fase  $\beta$ ). Las cantidades de ambas fases están determinadas por la denominada *regla de la palanca*. Los valores de concentración que delimitan esta zona son  $x_0$  y  $x_s$ , donde  $x_s$  representa el valor mínimo de concentración a partir del cual el material está formado únicamente por la fase hidruro. En esta zona pueden producirse en el material cambios estructurales en la matriz, como pueden ser el aumento considerable del volumen de la celda unidad y transformaciones de fase.

En la zona de *plateau*, una vez que se supera la concentración máxima de H en la solución sólida, comienza a formarse la fase hidruro. El sistema deja de comportarse idealmente ya que comienzan a aparecer interacciones H-H que



modifican sensiblemente la estructura de bandas del material dando origen a cambios estructurales como son transformaciones de fase.

La transformación de fase  $\alpha$  a fase  $\beta$  puede escribirse:



donde  $x_\alpha$  y  $x_\beta$  representan el número de moles de solución sólida e hidruro respectivamente.

Considerando las condiciones de equilibrio en esta relación ( $\Delta G = 0$ ), se llega a:

$$\ln(P_{plateau} / P_0) = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{RT} - \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} \quad (A2.2)$$

siendo  $P_0$  la presión en condiciones estándar.

A la expresión anterior se la denomina *ecuación de Van't Hoff*, y de ella se desprende que tanto la entalpía y la entropía de formación del hidruro desde la fase  $\alpha$  pueden expresarse en función de la presión de disociación y de la temperatura, variables intrínsecas a las características PCT. Aunque la entalpía de formación del hidruro es una función de T, su grado de dependencia con esta variable no es muy alto, por lo que esta última expresión puede escribirse como una relación lineal de  $1/T$ :

$$\ln(P_{plateau} / P_0) = \frac{A}{T} + B \quad (A2.3)$$

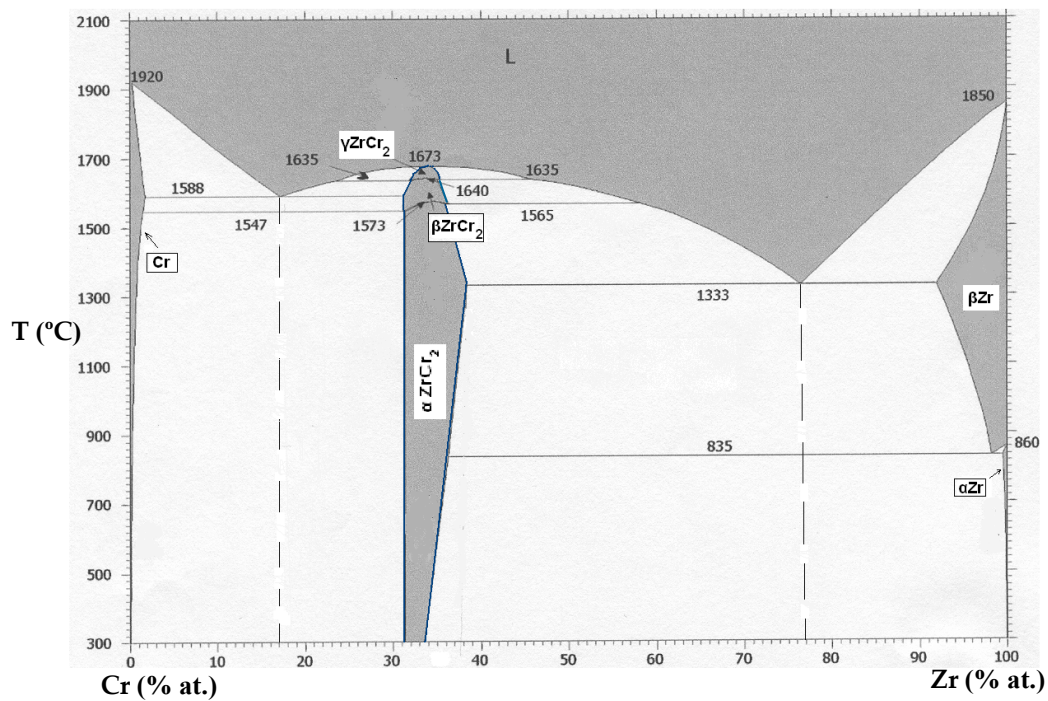
En esta expresión la pendiente da el valor de la entalpía, y el corte con el eje de ordenadas, el valor de la entropía.

c) *Zona de altas presiones.*- En esta zona sólo existe fase  $\beta$  y se caracteriza porque a partir del valor  $x_s$ , conseguir pequeños cambios en la concentración en el hidruro requiere elevadas presiones de  $H_2$ .

## ANEXO 3

### DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA BINARIO Zr-Cr

Reproducido de: Zeng, K., Härmäläinen, M., Luoma, R A., Thermodynamic Assessment of the Cr-Zr System. Zeitschrift für Metallkunde 84, (1993) 23-28.



## ANEXO 4

### ANÁLISIS DE LA LÍNEA DE PERFIL

#### Concepto de microestructura. Efectos de tamaño y tensión

El concepto de microestructura se asocia al de “imperfección cristalina”, considerando como imperfección, principalmente, la limitación debida al tamaño finito de los dominios cristalinos (dominios de coherencia)<sup>1</sup> y la tensión o deformación a que dichos dominios puedan estar sometidos. La microestructura está muy ligada a otros tipos de defectos, que, dependiendo del compuesto, proceso de aleación y tratamiento, pueden estar presentes en el material, este es el caso de las dislocaciones (defectos lineales) y las maclas (defectos superficiales). Las dislocaciones forman parte de las fronteras de los granos, al mismo tiempo que alrededor de su núcleo, y a lo largo de toda su línea, someten al cristal a tensiones considerables; al mismo tiempo, las maclas son un tipo particular de frontera y, por lo tanto, se relacionan directamente con el tamaño de los dominios. Generalmente, tanto las imperfecciones debidas al tamaño como las debidas a la deformación no se dan en los cristales de forma independiente sino que unas pueden aparecer como consecuencia de las otras.

Los efectos debidos al tamaño finito de los cristales y a la deformación (efectos microestructurales), unido a los efectos debidos al tamaño de la fuente, la divergencia y los desalineamientos del haz, etc. (efectos instrumentales), conforman la denominada línea de perfil de difracción (LP) de un determinado material ( $h(x)^2$ ).

Denominando  $f(x)$  a la aportación microestructural, y  $g(x)$  a la aportación instrumental, la LP puede expresarse como el producto de convolución de las aportaciones microestructural e instrumental:

$$h(x) = f(x) * g(x) \quad (\text{A4.1})$$

Por lo tanto, obtener información a nivel microestructural de un determinado material, requiere en primer lugar conocer, además de la LP experimental, la aportación instrumental a dicha línea, para, poder así, deconvolucionar la expresión A4.1 y obtener  $f(x)$ .

---

<sup>1</sup> A partir de ahora, en esta sección, denominaremos como *grano* o *subgrano* en un material al dominio difractante más pequeño en ese material (unidades cristalinas coherentes que difractan en fase). Algunas veces el grano o subgrano es denominado como cristalito (*crystallite*). Conviene, de todos modos, no confundir nunca estos términos con el de *partícula*.

<sup>2</sup> La línea de perfil  $h(x)$  también se denomina línea experimental ya que es la que se obtiene directamente del difractor.

Con  $f(x)$  bien definida se pueden determinar tanto el tamaño de los granos cristalinos como la deformación que sufren y para ello se han utilizado diferentes métodos de análisis.

### Métodos utilizados en el análisis microestructural mediante la LP

Para el análisis microestructural mediante la LP se han considerado dos aproximaciones: una, basada en el análisis parcial o total de picos que conforman el patrón de difracción, y que tiene en cuenta la distribución de las anchuras integrales ( $\beta$ ) de dichos picos (o los parámetros de anchura a mitad de altura ( $H$ ))<sup>1</sup>; la otra, basada en la representación de la LP mediante series de Fourier<sup>2</sup> para dos órdenes de una misma reflexión. Con la primera de estas aproximaciones se han utilizado dos métodos de análisis diferentes: el de *Williamson-Hall* (W-H), y el de deconvolución mediante la función *Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt* (TCH-pV). Para la aproximación basada en el análisis de Fourier se ha utilizado el método de *Warren-Averbach* (W-A). En la Tabla A4.1 se indican los métodos utilizados en el análisis, así como sus características más relevantes.

fundamentos	método (deconvolución)	características destacables
Distribución de las anchuras integrales ( $\beta$ ) de los picos (o de las anchuras a mitad de altura ( $H$ ))	Williamson-Hall (W-H) Hipót. Parabólica	<ul style="list-style-type: none"> <li>Supone la LP como una convolución de funciones Lorenciana y Gausiana (relación parabólica), por lo que resulta más fiable que el mismo método considerando las hipótesis únicas lorenciana o gaussiana.</li> <li>Está limitado en aplicaciones que requieran conocer distribuciones de los parámetros microestructurales y no sólo un valor.</li> <li>Es muy sencillo de aplicar.</li> </ul>
	Deconvolución de la línea de perfil mediante la función: <i>Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt</i> (TCH-pV)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Supone a la LP como una convolución de funciones Lorenciana y Gausiana que obedece a una función matemática de tipo <i>pseudoVoigt</i>.</li> <li>Utiliza todos los picos de la LP para el cálculo de los dos parámetros microestructurales.</li> <li>Es utilizado por gran número de autores aunque, al igual que el W-H, está limitado para algunas aplicaciones.</li> <li>Resulta sencillo de aplicar, sobre todo cuando se utiliza para ello soportes informáticos (p. ej. FULLPROF).</li> </ul>
Descomposición de los picos en coeficientes de Fourier	Warren-Averbach (W-A)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Posee la ventaja respecto a los dos métodos anteriores de que no presupone ninguna función matemática para la LP.</li> <li>Para su utilización obliga a disponer de dos o mas órdenes para una misma reflexión de Bragg.</li> <li>Entrega distribuciones de los parámetros microestructurales, por lo que no se limita a ofrecer un único valor de ellos.</li> <li>Es utilizado en análisis microestructurales que requieren una mayor profundidad.</li> <li>Por su complejidad matemática, la aplicación de este método no resulta tan sencilla como la de los otros métodos.</li> </ul>

**Tabla A4.1:** Métodos utilizados en el análisis microestructural mediante la línea de perfil.

## Terminología

La Tabla A4.2 reúne los parámetros, su significado y el método en el que se aplican, utilizados en el análisis microestructural.

Parámetro	Significado	Método de aplicación
$D_V$	Tamaño medio de los dominios de coherencia (granos) ponderado en volumen.	W-H; TCH-pV; W-A
$D_S$	Tamaño medio de los dominios ponderado en superficie.	W-A
$D_S^{eff}$	Tamaño medio efectivo de los dominios ponderado en superficie.	W-A
$D_S^{real}$	Tamaño medio real de los dominios ponderado en superficie.	W-A
$d$	Espaciado entre planos atómicos	W-H; TCH-pV
$e$	Deformación máxima.	W-H; TCH-pV
$\varepsilon$	Deformación cuadrática media ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ).	W-A
$L$	Longitud de $n$ espaciados atómicos.	W-A
$\varepsilon(L)$	Distribución de deformaciones ( $\langle \varepsilon^2(L) \rangle^{1/2}$ ).	W-A
$\beta$	Anchura integral experimental de un pico de difracción	W-H
$H$	Anchura experimental de un pico de Bragg a mitad de altura.	W-H; TCH-pV
$\beta_{st}, H_{st}$	Aportación de la microestructura a las anchuras experimentales del pico (anchuras estructurales).	W-H; TCH-pV
$\beta_{in}, H_{in}$	Aportación del instrumento a las anchuras experimentales (anchuras instrumentales).	W-H; TCH-pV
$\beta_{size}, H_{size}$	Aportación de los efectos de tamaño a las anchuras estructurales del pico.	W-H; TCH-pV
$\beta_{defo}, H_{defo}$	Aportación de los efectos de deformación a las anchuras estructurales del pico.	W-H; TCH-pV
$H_L, H_{L,in}, H_{L,st}$	Anchuras a mitad de altura: experimental, instrumental y estructural, de la componente lorenciana de un pico de difracción.	TCH-pV
$H_G, H_{G,in}, H_{G,st}$	Anchuras a mitad de altura: experimental, instrumental y estructural, de la componente gaussiana de un pico de difracción.	TCH-pV
$\beta^*$	Anchura integral en el espacio recíproco ( $\beta^* = \beta \cdot \cos\theta/\lambda$ ).	W-H
$Q$	Longitud del vector de difracción en el espacio recíproco ( $Q = 2 \cdot \sin\theta/\lambda$ ).	W-H
$Q_P$	Longitud del vector de difracción para el orden ( $h_P, k_P, l_P$ )	W-H
$2\theta$	Ángulo de difracción.	W-H; TCH-pV; W-A
$X, Y, U, V, W$	Parámetros de ajuste de anchuras (FULLPROF).	TCH-pV
$I(Q), I_{st}(Q), I_{in}(Q)$	Líneas de perfil experimental, estructural e instrumental.	
$A_n, B_n$	Coefficientes de Fourier.	W-A
$A, A_{st}, A_{in}$	Coefficientes de Fourier $A(L)$ de las líneas de perfil experimental, estructural e instrumental.	W-A
$\rho_S(L), \rho_V(L)$	Distribuciones volumétrica y superficial de tamaño.	W-A
$\langle D_S \rangle, \langle D_V \rangle$	Tamaños promedios ponderados en superficie y volumen obtenidos a partir de $\rho_S(L), \rho_V(L)$	W-A

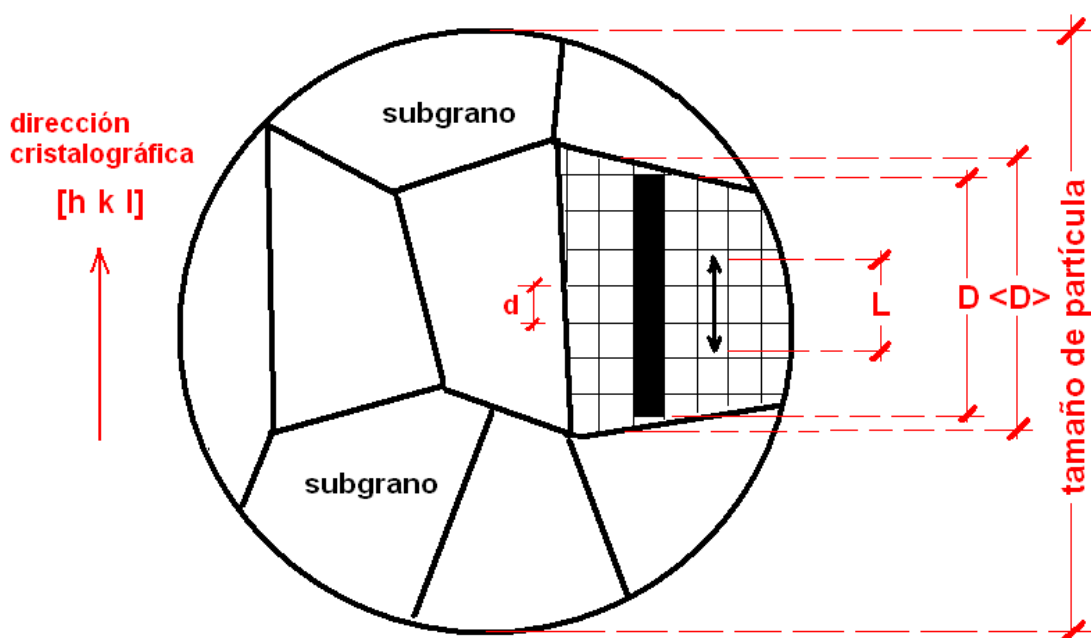
**Tabla A2.2:** Terminología relacionada en el análisis microestructural.

## Consideraciones previas

Para poder evaluar cuantitativamente los parámetros microestructurales de tamaño y deformación es necesario tener en cuenta ciertas consideraciones respecto a los valores que entregan los métodos utilizados. Como se verá a continuación, los parámetros de tamaño y deformación son conceptualmente diferentes para los métodos W-H y TCH-pV que para el método W-A, y por lo tanto, los resultados que de ellos se obtienen han de ser interpretados de forma diferente. Comparar dichos resultados obliga, además, a asumir ciertas simplificaciones, como es el caso de formas regulares y bien definidas para los dominios cristalinos (esferas, prismas sencillos, etc.). Por todo ello, en la bibliografía aún siguen existiendo discrepancias y ciertas confusiones al respecto.

### *Sobre el parámetro de tamaño*

En la caracterización mediante XRD, las columnas formadas por celdas unidad, paralelas al vector de difracción, constituyen los dominios de difracción. Por lo tanto, el término de tamaño se referirá a un promedio de longitudes columnares. La Figura A4.1 muestra gráficamente algunos de los términos utilizados en el concepto microestructural de tamaño.



**Figura A4.1:** Terminología relacionada con el concepto microestructural de tamaño.

En la Figura anterior se distinguen los siguientes conceptos:

**Partícula:** contiene un número de subgranos.

**Grano o subgrano:** dominio difractante de coherencia.

**d:** espaciado atómico.

**L:** longitud de  $n$  espaciados atómicos en la dirección  $[h\ k\ l]$ .  $L=n \cdot d$ .

**D:** longitud de las columnas.

**<D>:** tamaño promedio del dominio de coherencia (grano).

Según se utilice uno u otro método, el valor promedio  $\langle D \rangle$  adopta diferentes significados. Cuando el método empleado se basa en el análisis de las anchuras de los picos (W-H y TCH-pV) el valor promedio de tamaños se refiere a un valor ponderado en volumen ( $D_V$ ). Por el contrario, cuando el método se basa en el análisis de Fourier, el promedio de tamaños se refiere a una ponderación en superficie ( $D_S$ ) (proyección de los dominios columnares sobre la superficie perpendicular al vector de difracción). Esto significa que  $D_V$  y  $D_S$  no tienen porqué coincidir, dependiendo su diferencia de la forma de los dominios cristalinos. Para una mejor interpretación de estos parámetros, a modo ilustrativo, en el Anexo 7 se han calculado  $D_S$  y  $D_V$  considerando granos con forma esférica. En cualquier caso siempre se cumple que  $1 \leq (D_V/D_S) \leq 3$ .

Al mismo tiempo, hay que tener siempre presente que estos parámetros pueden representar un valor promedio para una determinada dirección cristalográfica cuando se aplica el método para dos más órdenes de una misma reflexión de Bragg, o bien, para un conjunto de direcciones cuando se consideran varias o todas las reflexiones del perfil de difracción.

### *Sobre el parámetro de deformación (microtensión)*

Los valores de deformación obtenidos tras aplicar el método W-H expresan una cota o valor máximo de deformación ( $e$ ), por lo que en este análisis no se pueden obtener distribuciones  $\varepsilon(L)$  para diferentes longitudes  $L$  de los dominios. Stokes y colab.<sup>5</sup> establecieron un valor cuadrático medio para la deformación ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ), que, bajo una suposición de distribución de deformaciones de tipo gaussiano, podía ser relacionado con el valor máximo mediante la expresión:

$$\varepsilon = \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} e \quad (\text{A4.2})$$

Este valor cuadrático medio ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) no se suele utilizar en los métodos basados en las anchuras integrales. Sin embargo, cuando el análisis

microestructural se lleva a cabo mediante el método W-A (análisis de Fourier), el valor de deformación que se obtiene representa un valor cuadrático medio local  $\langle \varepsilon^2(L) \rangle^{1/2}$ . Sólo en el caso de que la distribución de deformaciones sea gaussiana pura ( $\varepsilon(L)$  ha de estar distribuido alrededor de su valor medio para todos los valores de  $L$  según la función de error de Gauss), los valores cuadráticos medios obtenidos al aplicar ambos métodos pueden ser comparados, estableciendo una relación entre el *valor* local (W-A) y el máximo (W-H):

$$\langle \varepsilon^2(L=0) \rangle^{1/2} = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot e \quad (\text{A4.3})$$

Debido a que las distribuciones de los coeficientes de Fourier ( $A_L$ ) obtenidas experimentalmente, generan imprecisiones en  $L=0$ , suele tomarse para el valor cuadrático medio local, el valor de  $\varepsilon(\langle D_V \rangle / 2) = \langle \varepsilon^2(L = \langle D_V \rangle / 2) \rangle^{1/2}$ , o también  $\varepsilon(D_V^{\text{eff}}/2) = \langle \varepsilon^2(L = D_V^{\text{eff}}/2) \rangle^{1/2}$ .

Por último, y al igual que para el parámetro de tamaño, los valores de deformación pueden estar referidos a una determinada dirección cristalográfica o a un conjunto de direcciones, según se tomen en el análisis dos o más órdenes de una misma reflexión, o diferentes reflexiones.

### El método de Williamson-Hall (W-H)

El método clásico de *Williamson* y *Hall* <sup>3</sup> permite que los efectos tamaño y de tensión sobre la anchura integral de los picos de difracción puedan ser estudiados de forma separada, para ello considera que la anchura integral de los picos representados en el espacio recíproco ( $\beta^*$ ) varía linealmente con la longitud del vector de difracción ( $Q$ ). En esta representación lineal (*representación de Williamson-Hall*), la intersección con la ordenada da información sobre el valor  $D_V$  de los dominios cristalinos, y la pendiente, sobre la deformación máxima ( $e$ ) a que están sometidos.

Si se considera que la anchura integral estructural ( $\beta_{st}$ ) es el parámetro que caracteriza una determinada reflexión de Bragg ( $h, k, l$ ), la aportación a esta anchura debida a efectos de tamaño ( $\beta_{size}$ ) se relacionará con el ángulo de difracción ( $2\theta$ ) mediante la ecuación de *Scherrer*<sup>4</sup>:

$$\beta_{size} = K \cdot \lambda / (D_V \cdot \cos \theta) \quad (\text{A4.4})$$



donde  $D_V$  representa un tamaño aparente<sup>3</sup> y  $\theta$  al ángulo correspondiente a la reflexión de Bragg en el centro del pico.

Por otro lado, con la aproximación de *Stokes y Wilson*<sup>5</sup> puede relacionarse la aportación debida a efectos de deformación ( $\beta_{defo}$ ) con el ángulo de difracción mediante la expresión:

$$\beta_{defo} = 4 \cdot e \cdot \tan \theta \quad (A4.5)$$

donde  $e$  representa la deformación sufrida por el dominio cristalino a través de su máximo alargamiento ( $e = \Delta d/d$ ).

Asumiendo que las componentes a la LP estructural debidas a tamaño y deformación tienen una misma forma (p. ej.: lorenciana), entonces, la anchura  $\beta_{st}$  puede expresarse como:

$$\beta_{st} = \beta_{size} + \beta_{defo} = \lambda / (D_V \cdot \cos \theta) + 4 \cdot e \cdot \tan \theta$$

por lo que:

$$\beta_{st} \cdot \cos \theta / \lambda = 1/D_V + 2 \cdot e \cdot 2 \cdot \tan \theta / \lambda$$

y finalmente:

$$\beta_{st}^* = 1/D_V + 2 \cdot e \cdot Q \quad (A4.6)$$

Esta última expresión representa una de las múltiples variantes del método W-H, y pone de manifiesto la independencia de la aportación del tamaño a la anchura integral estructural respecto al orden de reflexión. De la expresión A4.6 se deduce que si la anchura integral recíproca,  $\beta_{st}^*$ , se mantiene constante para cada valor del vector de difracción  $Q$ , entonces, puede considerarse que en la muestra no existen efectos de deformación; por el contrario, si en la representación anterior, la recta  $\beta_{st}^* = f(Q)$  corta al eje de ordenadas en el valor próximo a 0, puede afirmarse que el tamaño de los dominios es muy grande, por lo que en dichos dominios no existirán efectos de tamaño.

Un problema que presenta la expresión A4.6, es que, en su deducción, ha habido que suponer que, tanto la aportación a la LP estructural debida al tamaño, como a la deformación, obedecen a un mismo tipo de función, concretamente, lorenciana (Cauchy). Este hecho supone una enorme limitación

---

<sup>3</sup> En la expresión de Scherrer  $D_V = K \cdot \lambda / (\beta_{size} \cdot \cos \theta)$ ,  $K$  está próximo a la unidad y depende de factores como son: la forma de los dominios, la distribución de tamaños de dichos dominios, los índices de los planos difractantes considerados, o la forma de definir  $D$  (radio de una esfera, arista de un cubo, etc.). Cuando se utiliza  $K=1$ , entonces  $D_V$  se refiere al tamaño aparente o relativo, y no al real.

a la hora de aplicar el método, por lo que resultará conveniente aplicar otras variantes, en las que se puedan considerar diferentes funciones a la contribución a la anchura integral estructural de los picos del perfil.

Si, como ejemplo, suponemos que la LP estructural obedece a una función de Gauss, y las aportaciones debida al tamaño y deformación también obedecen al mismo tipo de función, entonces  $\beta_{st}$  puede expresarse por:

$$\beta_{st}^2 = \beta_{size}^2 + \beta_{defo}^2$$

Y la expresión A2.6 se transforma en:

$$(\beta_{st}^*)^2 = 1/D_V^2 + 4 \cdot e^2 \cdot Q^2 \quad (A4.7)$$

El método W-H resulta sencillo a la hora de obtener las anchuras integrales estructurales (o las anchuras a mitad de altura  $H_{st}$ ) a partir de las líneas de perfil experimental e instrumental. Efectivamente, si suponemos que dichas líneas obedecen a funciones lorencianas, la anchura integral  $\beta_{st}$  (o  $H_{st}$ ) puede expresarse como:

$$\begin{aligned} \beta_{st} &= \beta - \beta_{in} \\ H_{st} &= H - H_{in} \end{aligned} \quad (A4.8)$$

Si, por el contrario, se asumen funciones gaussianas, las expresiones A4.8 quedarán:

$$\begin{aligned} \beta_{st}^2 &= \beta^2 - \beta_{in}^2 \\ H_{st}^2 &= H^2 - H_{in}^2 \end{aligned} \quad (A4.9)$$

Por la experiencia, se sabe que tanto la aportación instrumental como estructural a la LP experimental, no puede definirse mediante un mismo tipo de función, sino que, por el contrario, cada una de ellas obedece a una convolución de funciones de tipo lorenciano y gaussiano. Con el fin de encontrar expresiones más exactas, autores como Ruland<sup>6</sup> y Schoening<sup>7</sup>, de forma independiente, demostraron que la anchura integral experimental de un pico de difracción puede expresarse como una convolución de una función lorenciana ( $\beta_L$ ) y gaussiana ( $\beta_G$ ) de la forma

$$\beta = \beta_G \frac{e^{-\frac{\left(\frac{\beta_L}{\beta_G}\right)^2}}}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\beta_L}{\beta_G}\right)} \quad (\text{A4.10})$$

, con la función de error definida como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^x e^{-\frac{t^2}{2}} dt$$

Con la expresión A4.10 no se ha de asumir el mismo tipo de función para las líneas de perfil estructural e instrumental (ahora a una de ellas se la considera lorenciana y a la otra gaussiana), pero dicha expresión resulta muy laboriosa de evaluar numéricamente, y es por lo que autores como Wagner y Aqua<sup>8</sup> propusieron una aproximación de tipo parabólico (el error que se deriva de esta aproximación respecto a la expresión A4.10 no supera el 10%) mediante la cual se podían obtener las anchuras integrales estructurales (o las anchuras a mitad de altura estructurales) de una forma muy sencilla:

$$\begin{aligned} \beta_{st} &= \beta - \frac{\beta_{in}^2}{\beta} \\ H_{st} &= H - \frac{H_{in}^2}{H} \end{aligned} \quad (\text{A4.11})$$

Si se asigna un mismo tipo de función a las aportaciones a la LP estructural debidas a los efectos de tamaño y microtensión se cometerá un nuevo error. Se asume por la mayor parte de los autores que los efectos de tamaño sobre la anchura integral  $\beta_{st}$  se definen de forma más precisa si únicamente se tiene en cuenta la aportación lorenciana, y, por el contrario, para los efectos de deformación, si se tiene en cuenta la aportación gaussiana<sup>9</sup>. Bajo estas premisas, considerando estos dos tipos de funciones para la LP estructural, la aproximación parabólica conduce a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \beta_{st}^2 &= \beta_{defo}^2 + \beta_{size} \beta_{st} \\ H_{st}^2 &= H_{defo}^2 + H_{size} H_{st} \end{aligned}$$

Sustituyendo las expresiones de Scherrer y Wilson en la primera de las ecuaciones anteriores, quedará:

$$\beta_{st}^* = \frac{1}{D_V} + 4 \cdot e^2 \cdot \frac{(Q)^2}{\beta_{st}^*} \quad (\text{A4.12})$$

De la representación gráfica de esta última expresión se pueden obtener los valores para el tamaño medio de los dominios cristalinos y su deformación máxima.

Aunque los resultados obtenidos al aplicar la aproximación parabólica en el método de W-H son más fiables que los obtenidos al aplicar las aproximaciones lorenciana o gaussiana, estas dos últimas aproximaciones, según qué circunstancias (p. ej. perfil instrumental y experimental muy lorencianos o gaussianos), pueden aplicarse sin cometer un excesivo error.

### **Análisis de deconvolución mediante la función *Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt***

Thompson, Cox y Hastings<sup>10</sup> propusieron una función analítica de tipo pseudo-Voigt para modelar la totalidad de la LP. Esta función es la denominada *Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt*, que según un gran número de investigadores, es una de las que mejor se adapta al perfil de difracción cuando los picos muestran alta simetría.

Una de las características más destacables de la función TCH-pV es que permite la separación de forma analítica de las componentes lorenciana y gaussiana del perfil de difracción y, por lo tanto, que los efectos debidos al tamaño y deformación de los dominios cristalinos, puedan ser estudiados separadamente.

Se sabe que el perfil de difracción en las proximidades de una reflexión o pico de Bragg viene dado por:

$$I(\Delta 2\theta) = I_0 \{ \eta \Omega [L(2\theta, H_L)] + (1 - \eta) \Omega [G(2\theta, H_G)] \} =$$

$$= I_0 \left\{ \eta \frac{2}{\pi H_L} \left( \frac{1}{1 + 4 \left( \frac{\Delta 2\theta}{H_L} \right)^2} \right) + (1 - \eta) \frac{2}{H_G} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{4 \ln 2}{H_G^2} (\Delta 2\theta)^2} \right\}$$

, donde  $\Omega$  representa a la función de perfil,  $\eta$  es el parámetro de mezcla (lorenciana-gausiana),  $H$  es el valor de la anchura a mitad de altura del pico (FWHM), e  $I_0$  la intensidad máxima para la reflexión de Bragg.

Mediante la utilización de la función TCH-pV pueden obtenerse las componentes lorencianas  $H_{L,in}$  y  $H_L$ , y las gaussianas  $H_{G,ins}$  y  $H_G$  de los picos pertenecientes a las líneas de perfil instrumental y experimental. Haciendo uso de la propiedad aditiva de las anchuras (o cuadrado de anchuras) cuando la función es lorenciana (o gaussiana), pueden obtenerse las aportaciones

estructurales ( $H_{L,st}$  y  $H_{G,st}$ ) a la anchura total de la línea de perfil sin más que una simple resta:

$$\begin{aligned} H_{L,st} &= H_L - H_{L,in} \\ H_{G,st}^2 &= H_G^2 - H_{G,in}^2 \end{aligned} \quad (A4.13)$$

Por lo comentado en el apartado anterior, suponiendo que la aportación lorenciana en las expresiones A4.13 da información más precisa del tamaño de los dominios, y la aportación gaussiana de la deformación que sufren, puede asignarse la expresión de Scherrer a  $H_{L,st}$ , y la de Wilson a  $H_{G,st}$ , quedando:

$$H_{L,st} = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda}{D_V \cdot \cos \theta} \quad (A4.14)$$

y

$$H_{G,st} = 2 \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} 4 \cdot e \cdot \tan \theta \quad (A4.15)$$

En la expresión A4.14 el factor  $2/\pi$  viene de la relación entre anchuras en una función lorenciana pura  $\beta = \pi H/2$ , y en la A4.15, el factor  $2(\ln 2/\pi)^{1/2}$ , en una gaussiana pura  $\beta = H/[2(\ln 2/\pi)^{1/2}]$ .

Representando  $H_{L,st}$  frente a  $(1/\cos \theta)$  en A4.14, de la pendiente de esta recta se obtiene directamente el tamaño medio de los dominios.

Del mismo modo, en A4.15, representando ahora  $H_{G,st}$  frente a  $\tan \theta$ , se obtendrá una recta de cuya pendiente puede extraerse directamente la deformación.

El software FULLPROF resulta muy útil a la hora de realizar la deconvolución de las funciones lorenciana y gaussiana utilizando los parámetros de ajuste  $X$ ,  $Y$ ,  $U$ ,  $V$  y  $W$ .<sup>4</sup> La relación entre las anchuras a mitad de altura de los picos y los parámetros de ajuste viene dada por las ecuaciones:

---

<sup>4</sup> Los parámetros de ajuste  $X$  e  $Y$  están relacionados con la aportación lorenciana a la línea de perfil, y los parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$  con la aportación gaussiana. Cuando estos parámetros llevan subíndice 0, hacen referencia a la línea de perfil instrumental y para cada uno de los difractómetros utilizados en nuestro análisis resultaron:  $U_0 = 0.00249 \pm 0.00189$ ,  $V_0 = -0.00042 \pm 0.00216$ ,  $W_0 = 0.001480 \pm 0.00067$ ,  $X_0 = 0.01889 \pm 0.01579$ ,  $Y_0 = 0.01448 \pm 0.00642$ , para el PANALYTICAL  $X'pert$  PRO; y  $U_0 = 0.00028$ ,  $V_0 = 0.00131$ ,  $W_0 = -0.00022$ ,  $X_0 = 0.00172 \pm 0.00485$ ,  $Y_0 = 0.0349 \pm 0.00196$ , para el SIEMENS D-5000.

$$H_{L,st} = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} - (X_0 \tan \theta + \frac{Y_0}{\cos \theta})$$

$$H_{G,st}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W - (U_0 \tan^2 \theta + V_0 \tan \theta + W_0)$$

Asumiendo que  $X = X_0$  ( $X_0$  se asigna a la anchura espectral de la fuente de rayos X) y  $V = V_0$  y  $W = W_0$ , y sustituyendo en las dos expresiones anteriores las relaciones A4.14 y A4.15 queda:

$$\frac{Y - Y_0}{\cos \theta} = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda}{< D_V > \cos \theta} \Rightarrow D_V = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda}{Y - Y_0}$$

$$(U - U_0) \tan^2 \theta = \left[ 2 \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} 4e \tan \theta \right]^2 \Rightarrow e = \frac{\pi^{1/2}}{8\sqrt{\ln 2}} (U - U_0)^{1/2}$$
(A4.16)

Por último, teniendo en cuenta el cambio de grados a radianes, y sustituyendo el valor de la longitud de onda de la fuente de rayos X empleada (en nuestro caso,  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ), se obtiene:

$$D_V (\text{nm}) = \frac{360}{\pi^2} \frac{\lambda}{Y - Y_0} = \frac{5.6191}{Y - Y_0}$$

$$e(\%) = \frac{\pi^{3/2}}{1.8 \cdot 8\sqrt{\ln 2}} (U - U_0)^{1/2} = 0.46446 \cdot (U - U_0)^{1/2}$$
(A4.17)

con errores asociados:

$$\Delta D_V = \left| \frac{\partial D_V}{\partial Y} \right| \cdot \Delta Y + \left| \frac{\partial D_V}{\partial Y_0} \right| \cdot \Delta Y_0 = 5.6191 \cdot \left[ \frac{\Delta Y}{(Y - Y_0)^2} + \frac{\Delta Y_0}{(Y - Y_0)^2} \right]$$

$$\Delta e(\%) = \left| \frac{\partial e}{\partial U} \right| \cdot \Delta U + \left| \frac{\partial e}{\partial U_0} \right| \cdot \Delta U_0 = 0.2322 \cdot [(U - U_0)^{-1/2} \cdot (\Delta U + \Delta U_0)]$$
(A4.18)

### El método de Warren-Averbach

Conocido también como método de Warren-Averbach-Bertaut<sup>11,12</sup>, es considerado como la primera y más fiable aproximación al análisis de la microestructura. Este método utiliza el procedimiento de deconvolución mediante la transformada de Fourier para la determinación de la LP estructural (método de Stokes<sup>13</sup>), y, posteriormente, emplea el análisis de Fourier para la evaluación de las imperfecciones en la estructura o red cristalina, basándose en que los coeficientes de Fourier obtenidos de la descomposición de la LP estructural pueden expresarse como el producto de dos términos o coeficientes: uno

representativo de los efectos de tamaño de los dominios, el otro, representativo de la deformación o microtensión.

El método fue descrito detalladamente por *Warren*<sup>14</sup> y en su concepción y desarrollo considera a los dominios cristalinos como un conjunto de columnas, cada una de ellas formada por celdas unitarias ( $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ ) en la dirección de  $\mathbf{a}_3$ , normal a los planos difractantes (0 0  $l$ )<sup>5</sup>. Se basa en que la línea de perfil para una determinada reflexión puede representarse mediante la serie de Fourier:

$$I(2\theta) = K \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos(2\pi n \frac{2|\mathbf{a}_3| \sin \theta}{\lambda}) + B_n \sin(2\pi n \frac{2|\mathbf{a}_3| \sin \theta}{\lambda})$$

Introduciendo el vector de difracción en la expresión anterior queda:

$$I(Q) = K \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos(2\pi n |\mathbf{a}_3| Q) + B_n \sin(2\pi n |\mathbf{a}_3| Q)$$

Cuando existe simetría en los picos del perfil, el estudio de Fourier se centra únicamente en el análisis de los coeficientes reales ( $A_n$ ) de la expresión anterior, por lo que no toma en consideración los coeficientes ( $B_n$ ). Así:

$$I(Q) = K \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos(2\pi n |\mathbf{a}_3| Q) = K \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{2\pi i n |\mathbf{a}_3| Q}$$

Si se define una nueva variable continua  $L = n|\mathbf{a}_3|$ , que representa la longitud de las columnas de celdas unitarias en la dirección de  $\mathbf{a}_3$ , y se asume como positiva, entonces la función de perfil puede expresarse:

$$I(Q) = \int A_L e^{2\pi i L Q} dL$$

por lo que los coeficientes de Fourier en función de la nueva variable quedan:

$$A(L) = \int I(Q) e^{-2\pi i L Q} dQ$$

Para poder aplicar el método de W-A se necesita disponer de las líneas de perfil experimental ( $I(Q)$ ) e instrumental ( $I_{in}(Q)$ ), de forma que junto al denominado perfil físico o estructural del material ( $I_{st}(Q)$ ) puede expresarse (método de Stokes<sup>13</sup>):

---

<sup>5</sup> El trabajo se fundamentó en celdas de tipo ortorrómbico, ya que simplificaba notablemente el desarrollo matemático, gozando los resultados obtenidos de generalidad para todo tipo de celdas.

$$I(Q) = I_{st}(Q) * I_{in}(Q)$$

Aplicando la transformada de Fourier a esta última expresión:

$$A(L) = A_{st}(L) \cdot A_{in}(L)$$

, de la que se obtiene directamente:

$$A_{st}(L) = \frac{A(L)}{A_{in}(L)} \quad (A4.19)$$

A su vez, cada coeficiente  $A_{st}$  puede expresarse como producto de otros dos: uno relacionado con el tamaño de los dominios y que es independiente del orden de difracción,  $A_{size}$ ; y el otro, relacionado con la deformación de los dominios,  $A_{defo}$ , dependiente del orden de difracción:

$$A_{st}(L, Q_p) = A_{size}(L) \cdot A_{defo}(L, Q_p) \quad (A4.20)$$

La dependencia del segundo término del multiplicando con el vector de difracción viene dada por:<sup>15</sup>

$$A_{defo}(L, Q_p) = \langle e^{2\pi i Q_p L \varepsilon(L)} \rangle$$

donde  $\varepsilon(L) = \Delta L / L$ .

Para valores no muy grandes de  $L$ , este último término puede escribirse mediante una aproximación según la siguiente expresión:

$$\langle e^{2\pi i Q_p L \varepsilon(L)} \rangle \approx e^{-2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle Q_p^2}$$

, expresión que resulta exacta siempre que el término  $\varepsilon(L)$  se distribuye alrededor de su valor medio según la función gaussiana de error para todos los valores de  $L$ .<sup>5</sup> Por lo tanto, los valores absolutos de los coeficientes de Fourier del perfil estructural pueden expresarse como:

$$\ln A_{st}(L, Q_p) = \ln A_{size}(L) - 2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle Q_p^2 \quad (A4.21)$$

La última ecuación indica que, dado el perfil de un determinado pico de difracción, es posible una separación de los efectos de tamaño y de deformación.

Si se dispone de una LP estructural que al menos contenga dos picos con distinto orden (distinto valor de  $Q_p$ ) para una misma familia de planos ( $h k l$ ), puede representarse, para cada valor de  $L$ , la recta  $\ln A_{st} = a + b \cdot Q_p^2$ , donde del



valor del corte en la ordenada se obtendrá  $A_{size}(L)$ , y de la pendiente, el valor cuadrático medio de la deformación  $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$ . Estas representaciones son las denominadas de *Warren-Averbach* y son las que dan nombre a su conocido método.

A partir de aquí, en trabajos paralelos, primero Bertaut<sup>16</sup> y después Guinier<sup>17</sup>, establecieron que de la derivada primera respecto a  $L$  de la función  $A_{size}$ , para valores pequeños de  $L$ , se obtiene el inverso del tamaño efectivo ponderado en superficie ( $D_S^{eff}$ ) de las columnas de celdas ( $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ ), en la dirección  $\mathbf{a}_3$  (A4.22).

$$\left[ \frac{dA_{size}(L)}{dL} \right]_{L \rightarrow 0} = -\frac{1}{D_S^{eff}} \quad (A4.22)$$

El valor  $D_S^{eff}$  de la Ecuación A4.22 es conceptualmente distinto al obtenido al aplicar la ecuación de *Scherrer* en el análisis de *Williamson-Hall* ( $D_V$ ) a la vez que representa un valor efectivo ya que incluye la posibilidad de los efectos de faltas de apilamiento y micromaclado<sup>18</sup>.

Si en un cristal se dan este tipo de defectos planares, el tamaño aparente de los dominios resulta menor que su verdadero tamaño medio  $D_S^{real}$ .<sup>19</sup>

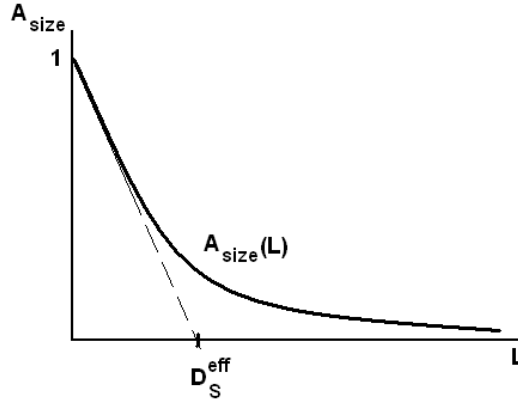
$$-\left[ \frac{dA_{size}(L)}{dL} \right]_{L \rightarrow 0} = \frac{1}{D_S^{eff}} = \frac{1}{D_S^{real}} + \frac{1.5\alpha + \beta}{a} W(g) \quad (A4.23)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  representan, respectivamente, una medida de probabilidad de presencia de faltas de apilamiento y micromaclado entre planos consecutivos,  $a$  el parámetro de red y  $W(g)$  un valor numérico dependiente de la dirección cristalográfica considerada.<sup>6,20</sup>

$D_S^{eff}$  también puede ser determinado gráficamente mediante la aproximación de la recta tangente a  $A_{size}(L)$  en  $L=0$ . El corte de esta recta con el eje de abscisas entrega el valor del tamaño efectivo ponderado en superficie. La Figura A4.2 muestra este método gráfico.

---

<sup>6</sup> Para el  $\text{ZrCr}_2$  con fase de Laves C15 (fcc):  $a = 0.706 \text{ nm}$ ;  $W(g)_{[3\ 1\ 1]} = 0.45$  y  $W(g)_{[1\ 1\ 0]} = 0.71$ .



**Figura A4.2:** Determinación de  $D_s^{eff}$  de forma gráfica.

Por otra parte, la derivada segunda respecto a  $L$  de la función  $A_{size}(L)$  proporciona información sobre la distribución superficial de tamaños de los dominios,  $\rho_s(L)$ . Así:

$$\frac{d^2 A_{size}(L)}{dL^2} \propto \rho_s(L) \quad (A4.24)$$

por lo que, conociendo  $\rho(L)$ , puede obtenerse el tamaño medio de los dominios  $\langle D_s \rangle$ , mediante:

$$\langle D_s \rangle = \frac{\int_0^{\infty} L \cdot \rho_s(L) dL}{\int_0^{\infty} \rho_s(L) dL} \quad (A4.25)$$

Los valores  $D_s^{eff}$  y  $\langle D_s \rangle$  tienen un mismo significado físico, sin embargo, pueden tomar diferentes valores debido a las aproximaciones involucradas en cada procedimiento.

Mediante los métodos basados en la aproximación de Fourier, con los que puede obtenerse una distribución de tamaños columnares  $\rho_s(L)$ , también es posible determinar un tamaño promedio de los dominios ponderado en volumen como el que se obtiene al aplicar directamente el método W-H. Para ello, recurriendo a Guinier<sup>17</sup>, la segunda derivada de la función  $A_{size}(L)$  está relacionada con la distribución volumétrica de tamaños mediante la expresión:

$$\rho_v(L) \propto L \frac{d^2 A_{size}(L)}{dL^2} \quad (A4.26)$$

Por lo que:

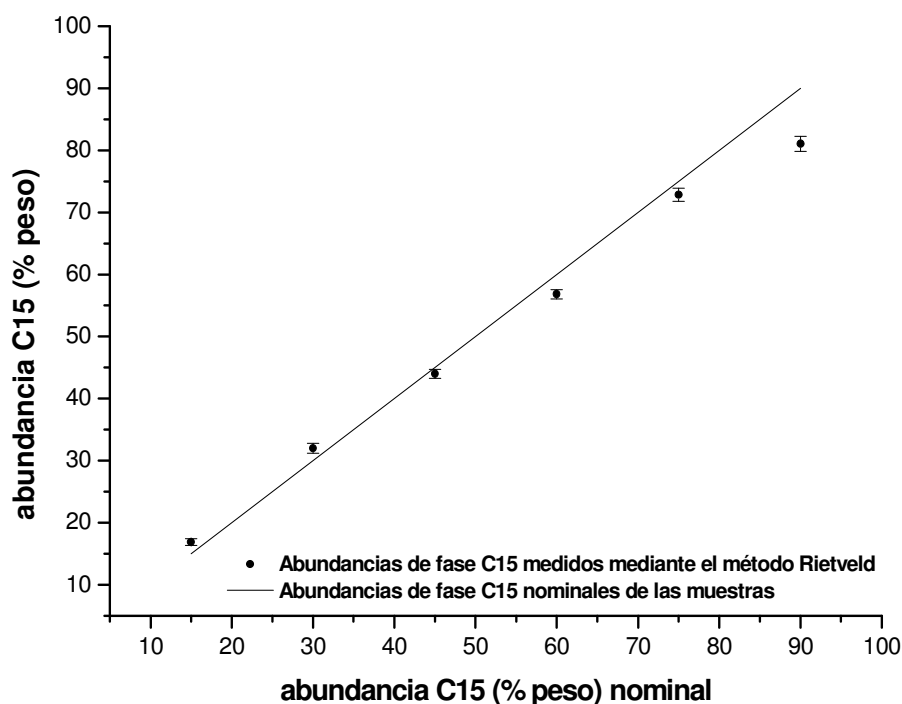
$$\langle D_V \rangle = \frac{\int_0^{\infty} L \rho_V(L) dL}{\int_0^{\infty} \rho_V(L) dL} = \frac{\int_0^{\infty} L^2 \rho_S(L) dL}{\int_0^{\infty} L \rho_S(L) dL} = \frac{\langle D^2 \rangle}{\langle D \rangle} \quad (\text{A4.27})$$

Expresado, también, en función de los momentos de orden 2 y 1 de la distribución superficial de tamaños.

## ANEXO 5

### CALIBRACIÓN DEL ERROR PARA EL ANÁLISIS CUANTITATIVO MEDIANTE EL MÉTODO RIETVELD

La gráfica de la Figura A5.1 compara las proporciones nominales (línea recta) y medidas mediante el método Rietveld (datos+barras de error) de seis muestras de  $\text{ZrCr}_2$  en polvo. Cada una de las muestras representa una mezcla de fases de Laves con las proporciones de fase C15 indicadas en el eje de abscisas de la figura. La comparación resultó útil para calibrar el error real en las medidas de abundancias mediante el método Rietveld en muestras que coexisten fases hexagonales y cúbica de Laves. De los valores de la gráfica anterior, dentro del rango de abundancias de estas fases que presentan las muestras utilizadas en esta Tesis, se ha calculado un error medio del 3%.



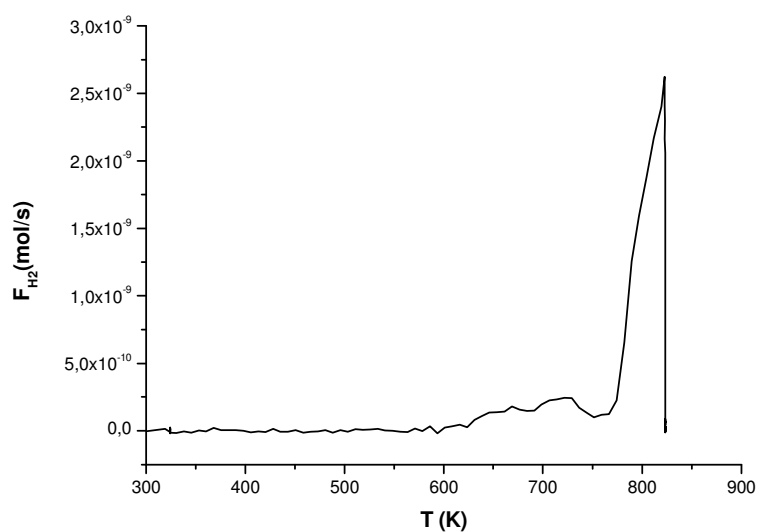
**Figura A5.1:** Calibración del error para el análisis cuantitativo de muestras de  $\text{ZrCr}_2$  en las que aparecen las fases hexagonales y cúbica de Laves.

## ANEXO 6

### ESPECTRO DE DESORCIÓN TÉRMICA DE LA MUESTRA: ZC\_65\_H100

En la Figura A6.1, la gráfica en color negro representa el flujo de  $H_2$  desorbido por la muestra en función del tiempo. La gráfica en color rojo representa la evolución de la temperatura a la que se sometió la muestra.

La masa de  $ZrCr_2$  introducida en el calorímetro fue de 63.96 mg y la cantidad de  $H_2$  desorbido durante el proceso (integral del flujo) resultó de 598 nmol $H_2$ .

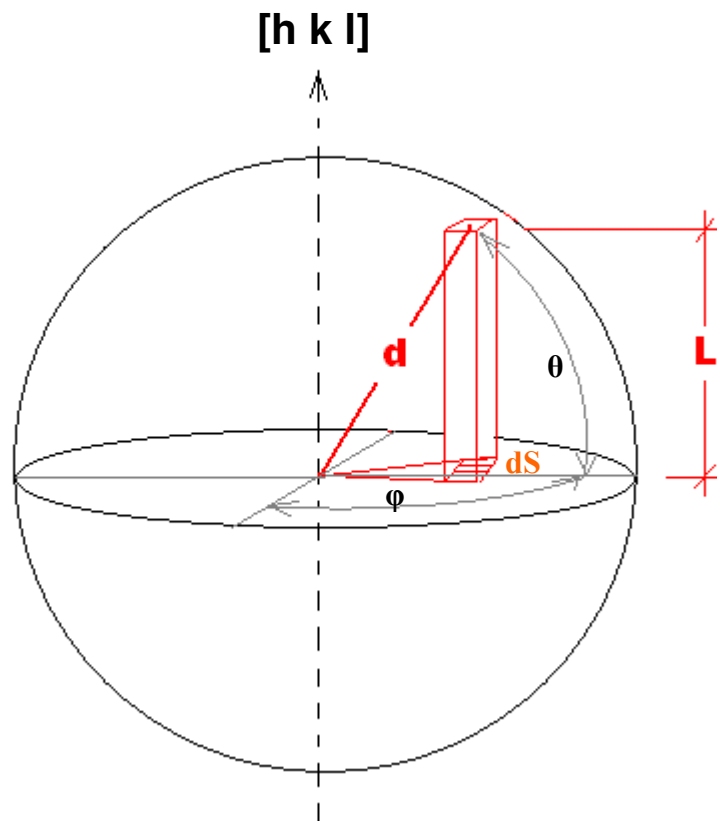


**Figura A6.1:** Espectro de desorción térmica (TDS) de la muestra ZC\_65\_H100.

## ANEXO 7

### TAMAÑOS PONDERADOS EN VOLUMEN Y SUPERFICIE PARA DOMINIOS ESFÉRICOS

Suponiendo un dominio de coherencia perfectamente esférico de radio  $d$ , las longitudes de los dominios columnares  $L$  para una determinada dirección cristalográfica  $[h\ k\ l]$  vienen representadas en la siguiente figura:



El tamaño de  $L$  ponderado en volumen ( $\langle D_V \rangle$ ) será:

$$\langle D_V \rangle = \frac{\iiint_V L dV}{\iiint_V dV}$$

Según esa misma figura:

$$dV = L dS = d \cdot \sin \theta \cdot dS = d \cdot \sin \theta \cdot d^2 \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi$$

, substituyendo esta expresión en la anterior:

$$\langle D_V \rangle = \frac{\iiint_V d^4 \cdot \sin^3 \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi}{\iiint_V d^3 \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi}$$

, tomando media esfera como volumen de integración:

$$\langle D_V \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin^3 \theta \cdot d(\sin \theta)}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta \cdot d(\sin \theta)} = \frac{d^4 \cdot 2 \cdot \pi \cdot \frac{1}{4}}{d^3 \cdot 2 \cdot \pi \cdot \frac{1}{3}} = \frac{3}{4} d$$

Si ahora lo que se quiere determinar es  $\langle D_s \rangle$ , sabiendo que representa una longitud ponderada en superficie (superficie de proyección de los dominios columnares en la dirección [h k l]):

$$\langle D_s \rangle = \frac{\iint_S L \cdot dS}{\iint_S dS} = \frac{\iint_S d \cdot \sin \theta \cdot d^2 \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi}{\iint_S d^2 \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi} = \frac{d^3 \cdot 2 \cdot \pi \cdot \frac{1}{3}}{d^2 \cdot \pi} = \frac{2}{3} d$$

Relacionando ambos tamaños queda:

$$\frac{\langle D_V \rangle}{\langle D_s \rangle} = \frac{3/4}{2/3} = \frac{9}{8}$$

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DE LOS ANEXOS

---

- <sup>1</sup> Langford J. I., Accuracy in Powder Diffraction, Ed. E. Prince and J. K. Stalic, NIST Spec. Pub. No. 846 (Gaithersburg MA: US Dept. of Commerce), (1992), 110-26.
- <sup>2</sup> Stokes, A. R., Proc. Phys. Soc. London, 61, (1948), 382.
- <sup>3</sup> Williamson, G. K., and Hall, W. H., Acta Metall, 1, (1953), 22-31.
- <sup>4</sup> Scherrer, P., Gött. Nachr, 2, (1918), 98.
- <sup>5</sup> Stokes, A. R., and Wilson, A. J. C., Proc. Phys. Soc. London, 56, (1944), 174-181.
- <sup>6</sup> Ruland, W., Acta Crystallogr., 18, (1965), 581.
- <sup>7</sup> Schoening, F. R. L., Acta Crystallogr., 8, (1965), 975.
- <sup>8</sup> Wagner, C. N. J., and Aqua, E. N., Advanc. X-ray Anal., 6, (1963), 96-120.
- <sup>9</sup> Howard, S. A., Preston, K. D., Profile fitting of powder diffraction patterns, In: Bish DL Post JE, editors. Modern Powder Diffraction Mineralogical Society of America, 20, 1999, 240.
- <sup>10</sup> Thompson, P., Cox, D. E., and Hastings, J. B., J. Appl. Cryst, 20, (1987), 79-83.
- <sup>11</sup> Warren, B. E., and Averbach, B. L., J. Appl. Phys., 21, (1950), 595.
- <sup>12</sup> Audebrand, N., Magnenet, C., Auffrédic, J.P., Louer, D., Mat. Sci. Forum, 321-324, (2000), 1034-1039.
- <sup>13</sup> Stokes, A. R., Proc. Phys. Soc. London, 61, (1948), 382.
- <sup>14</sup> Warren, B. E., X-ray Diffraction, New York: Addison-Wesley. (1969), 251-314.
- <sup>15</sup> Klug, H. P., Alexander, L. E., X-ray diffraction procedures. Ed. John Wiley & Sons. New York. (1974).
- <sup>16</sup> F. Bertaut, C. R., Acad. Sci., Paris, 228, (1949), 492.
- <sup>17</sup> Guinier, A., X-ray Diffraction (San Francisco: Freeman), (1963).



---

<sup>18</sup> Balzar, D., J. Appl. Cryst., 25, (1992), 559-570.

<sup>19</sup> Ungár, T., Ott, S., Sanders, P. G., Borbély, A. and Weertman, J. R., Acta mater. 46, (10), (1998), 3693-3699.

<sup>20</sup> Wagner, C. N. J., and Aqua, E. N., Advanc. X-ray Anal., Plenum Press, Vol. 7, New York, (1964), 46.